



HAL
open science

Etude de la structuration laser femtoseconde multi-échelle de verres d'oxydes dopés à l'argent

Marie Vangheluwe

► **To cite this version:**

Marie Vangheluwe. Etude de la structuration laser femtoseconde multi-échelle de verres d'oxydes dopés à l'argent. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2015. Français. NNT: 2015BORD0370 . tel-01298005

HAL Id: tel-01298005

<https://theses.hal.science/tel-01298005>

Submitted on 5 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par Marie VANGHELUWE

**Étude de la structuration laser femtoseconde multi-échelle
de verres d'oxydes dopés à l'argent**

Sous la direction de Réal VALLEE
et de Lionel CANIONI

Soutenue le 11 décembre 2015

Membres du jury :

M. BELLOUARD, Yves, Professeur associé à l'École Polytechnique de Lausanne
M. CRUT, Aurélien, Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1
M. VALLEE, Réal, Professeur à l'Université Laval de Québec
M. CANIONI, Lionel, Professeur à l'Université de Bordeaux
Mme. FARGIN, Evelyne, Professeur à l'Université de Bordeaux
M. PETIT, Yannick, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Invitée
Invité

Résumé

La structuration laser femtoseconde de verres d'oxydes est aujourd'hui un domaine de la recherche en pleine expansion. L'interaction laser-matière est de plus en plus utilisée pour sa facilité de mise en œuvre et les nombreuses applications qui découlent de la fabrication des composants photoniques, déjà utilisés dans l'industrie de haute technologie. En effet, un faisceau d'impulsions ultra-courtes focalisé dans un matériau transparent atteint une intensité suffisante pour modifier la matière en trois dimensions sur des échelles micro- et nanométrique. Cependant, l'interaction laser-matière à ces régimes d'intensité n'est pas encore complètement maîtrisée, et les matériaux employés ne sont pas entièrement adaptés aux nouvelles applications photoniques. Ce travail de thèse s'efforce donc d'apporter des réponses à ces interrogations.

Le mémoire est articulé autour de deux grands volets. Le premier aborde la question de l'interaction de surface de verres avec de telles impulsions lumineuses qui mènent à l'auto-organisation périodique de la matière structurée. L'influence du dopage en ions photosensibles et des paramètres d'irradiation est étudiée afin d'appuyer et de conforter le modèle d'incubation pour la formation de nanoréseaux de surface. À travers une approche innovante, il a été permis un contrôle de ces structures nanométriques périodiques pour de futures applications. Le second volet traite de cristallisation localisée en volume induite en grande partie par l'interaction laser-matière. Plusieurs matrices vitreuses, avec différents dopages en sel d'argent, ont été étudiées pour comprendre les mécanismes de précipitation de nanoparticules d'argent. Ce travail démontre le lien entre la physicochimie de la matrice vitreuse et le caractère hors équilibre thermodynamique de l'interaction qui influence les conditions de nucléation et de croissances de ces nano-objets. Tous ces résultats sont confrontés à des modélisations de la réponse optique du plasmon de surface des nanoparticules métalliques.

Les nombreuses perspectives de ce travail ouvrent sur de nouvelles approches quant à la caractérisation, aux applications et à la compréhension de l'interaction laser femtoseconde pour l'inscription directe de briques photoniques dans des matrices vitreuses.

Abstract

Three-dimensional femtosecond laser structuring of oxide glasses is a growing research and development area. It is also increasingly used in the high-tech industry thanks to its simple implementation and numerous possible applications emerging from the photonic components manufacture. Indeed, an ultra-short focused beam in a transparent material reaches a sufficient intensity to 3D modify the material on micrometer or nanometer scale. However, the laser matter interaction regimes at such high intensity are not completely understood, and the materials, already used, are not perfectly adapted for new photonic applications. This research work aims to provide answers to those open questions.

This thesis is based on two main thrusts. The first one addresses the issue of the glass surface interaction with ultrashort pulses which lead to self organized periodic structures. The influence of photosensitive doping ions and irradiation parameters are studied to support and strengthen the incubation model for nanogratings surface formation. This study allows the control of these periodic nanoscale structures for further applications. The second thrusts deals with localized volume crystallization induced by laser material interaction. Several glassy matrices with various silver oxide doping have been synthesized to understand the mechanisms of silver nanoparticles precipitation. This work demonstrates the link between the physical chemistry of the glass and the non-equilibrium thermodynamic state during laser interaction to influence nucleation and growth conditions of these nano-objects. All these results are compared to models that describe the optical responses of plasmonic behavior.

This research opens on new approaches and many prospects for applications and understandings of femtosecond direct laser writing of novel photonic bricks.

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tables.....	xiii
Liste des figures.....	xv
Liste des abréviations et des sigles.....	xxvii
Remerciements.....	xxix
Introduction générale.....	1
I. Eléments de théorie des verres et de l'interaction laser-verre.....	5
I. 1. Introduction.....	5
I. 2. Le verre.....	6
I. 2. 1) Définitions.....	6
I. 2. 1. a) La transition vitreuse.....	6
I. 2. 1. b) Température de transition vitreuse.....	8
I. 2. 1. c) Formation d'un réseau vitreux.....	9
I. 2. 2) Quelques propriétés du verre.....	10
I. 2. 2. a) Viscosité des verres.....	10
I. 2. 2. b) Les propriétés optiques.....	12
I. 2. 3) La fabrication des verres.....	14
I. 3. Interaction laser-verre.....	16
I. 3. 1) Description des phénomènes physiques.....	17
I. 3. 1. a) Temps caractéristiques des différents processus.....	17
I. 3. 1. b) Déposition d'énergie.....	18
I. 3. 1. a) Effets des paramètres laser.....	20
I. 3. 2) L'effet de cumul des impulsions.....	22
I. 3. 2. a) Effet d'incubation.....	22
I. 3. 2. b) Effet d'accumulation de chaleur.....	22
I. 3. 3. a) Refroidissement local après interaction laser-matière.....	24
I. 4. Conclusions.....	28
I. 5. Bibliographie de chapitre.....	29

II.	Techniques expérimentales.....	35
II. 1.	Caractérisation des verres.....	35
II. 1. 1)	Caractérisations optiques.....	35
II. 1. 1. a)	Spectrophotométrie UV-Visible en transmission	35
II. 1. 1. b)	Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence.....	36
II. 1. 1. c)	Indice de réfraction.....	36
II. 1. 2)	Densité volumique.....	37
II. 2.	Microscopies.....	38
II. 2. 1)	Microscopies électroniques.....	38
II. 2. 1. a)	Microscopie électronique à balayage	38
II. 2. 1. b)	Microscopie électronique en transmission.....	39
II. 2. 2)	Microscopie optique en champ sombre	39
II. 3.	Microscopie optique corrélative par imagerie de fluorescence et non linéaire de second harmonique (EFISHG).....	41
II. 4.	Bibliographie de chapitre.....	44
III.	Formation de nanoréseaux assistée par ions d'argent dans une matrice vitreuse de gallophosphate	47
III. 1.	Introduction.....	47
III. 2.	Théorie de formation des nanoréseaux.....	48
III. 2. 1)	Historique des nanoréseaux	48
III. 2. 2)	Modèle d'incubation proposé par Liang <i>et al.</i>	51
III. 2. 2. a)	Le modèle d'incubation [92, 93].....	51
III. 2. 2. b)	Le modèle de nanoplasmonique [76].....	52
III. 2. 2. c)	Modèle appliqué à l'orientation des nanogratings	54
III. 2. 3)	Mesure et quantification de l'incubation : exemple de la silice.....	57
III. 3.	Matériaux et protocole expérimental	59
III. 3. 1)	La matrice vitreuse gallophosphate et introduction d'ions argent	59
III. 3. 1. a)	Verre gallophosphate de sodium sans dopage : GPN	59
III. 3. 1. b)	Verre gallophosphate de sodium avec dopage : GPN-Ag	60
III. 3. 2)	Structuration laser : dispositif et paramètres d'irradiation	65
III. 3. 2. a)	Equipements et montage expérimental.....	65
III. 3. 2. b)	Irradiation en fonction de la fluence : inclinaison de l'échantillon.....	66

III. 4.	Résultats et discussions	67
III. 4. 1)	Création des nanoréseaux	67
III. 4. 1. a)	Les ordres de grandeurs	67
III. 4. 1. b)	Qualité des nanostructures	69
III. 4. 2)	Ordre des processus photochimiques.....	74
III. 4. 2. a)	Formation d'agrégats d'argent.....	74
III. 4. 2. b)	Evolution de la fluorescence	76
III. 4. 2. c)	Evolution de la génération de second harmonique.....	80
III. 4. 3)	Seuils en fluence.....	83
III. 4. 3. a)	Evaluation des seuils	83
III. 4. 3. b)	Rôle de la matrice vitreuse	84
III. 4. 4)	Le facteur d'incubation.....	85
III. 4. 4. a)	Quantification.....	85
III. 4. 4. b)	L'influence du Δk	86
III. 5.	Conclusions et perspectives	88
III. 6.	Bibliographie de chapitre	89
IV.	Précipitation de nanoparticules d'argent dans des matrices vitreuses borogermanate et germano-gallate	95
IV. 1.	Introduction	95
IV. 2.	Historique et propriétés des nanoparticules dans les verres	97
IV. 2. 1)	Inclusion des nanoparticules d'argent dans les verres d'oxydes	97
IV. 2. 1. a)	Addition post-fabrication du verre.....	97
IV. 2. 1. b)	Synthèse de verre dopé argent.....	101
IV. 2. 2)	Plasmon de surface des nanoparticules	105
IV. 2. 2. a)	La coloration des verres	105
IV. 2. 2. b)	Modèle de Drude et approximation quasi-statique	107
IV. 2. 2. c)	Théorie de Mie	113
IV. 2. 2. d)	Théorie de Maxwell-Garnett	114
IV. 3.	Matériaux et protocole expérimental	118
IV. 3. 1)	Les matrices vitreuses	118
IV. 3. 1. a)	Borogermanate de lanthane	118
IV. 3. 1. b)	Germano-gallate.....	124
IV. 3. 2)	Structuration laser : dispositif expérimental et paramètres d'irradiation.....	126
IV. 4.	Résultats et discussions	127

IV. 4. 1)	Création des nanoparticules dans les LBG par traitement thermique.....	127
IV. 4. 1. a)	Caractérisation spectrale et modélisation	128
IV. 4. 1. b)	Microscopie électronique en transmission	134
IV. 4. 1. c)	Spectroscopie de fluorescence	135
IV. 4. 2)	Création des nanoparticules dans les LBG par irradiation laser	137
IV. 4. 2. a)	Imagerie de la structuration	137
IV. 4. 2. b)	Caractérisation spectrale et modélisation.....	140
IV. 4. 2. c)	Micro-spectroscopie de fluorescence	147
IV. 4. 2. d)	Déformation de nanoparticules sphériques	150
IV. 4. 3)	Dissolution de nanoparticules dans les LBG et propriétés optiques	154
IV. 4. 3. a)	Propriétés optique linéaires	154
IV. 4. 3. b)	Génération de second harmonique	158
IV. 4. 3. c)	Imagerie EFISHG et dissolution des nanoparticules	159
IV. 4. 4)	Précipitations de nanoparticules dans les GGN.....	162
IV. 4. 4. a)	Imagerie et caractérisation spectrale	163
IV. 4. 4. b)	Modélisation et discussions	166
IV. 5.	Perspectives.....	168
IV. 5. 1)	Précipitation laser de particules métalliques avec chauffage thermique externe.....	169
IV. 5. 1. a)	Imageries optiques et électroniques	170
IV. 5. 1. b)	Analyse EDAX	172
IV. 5. 1. c)	Améliorations du procédé	173
IV. 5. 2)	Mesure d'impédance	173
IV. 5. 2. a)	Géométrie nécessaire à la structuration.....	175
IV. 5. 2. a)	Imagerie SEM	176
IV. 6.	Conclusions	178
IV. 7.	Bibliographie de chapitre.....	180
Conclusions générales et perspectives.....		187
Annexes		189
A. 1.	Liste des communications.....	189
A. 1. 1)	Articles de journaux et de conférences	189
A. 1. 2)	Contribution aux conférences internationales	189
A. 2.	Parties réelle est imaginaire de ϵ_{eff} [Chap. IV. 2. 2. d)].....	191
A. 3.	Programme Matlab [Chap. IV. 2. 2)].....	192
A. 4.	Vitrocéramiques appliquées au cas des LBG [Chap. IV. 3. 1. a)]	194

A. 4. 1)	Principe de nucléation-croissance	194
A. 4. 2)	Cristaux ferroélectriques	194
A. 4. 3)	Etat de l'art.....	196
	A. 4. 3. a) Micro-cristallisation diélectrique par traitement thermique.....	196
	A. 4. 3. b) Micro-cristallisation diélectrique par irradiation laser	197
A. 5.	Bibliographie des annexes	200

Liste des tables

Table 1. 1. Valeurs numériques obtenues grâce à l'exploitation des résultats expérimentaux de Richter <i>et al.</i> d'irradiations laser femtoseconde dans des verres de borosilicates, d'après [47].	26
Table 3. 1. Comparaison des proportions des poudres pesées et mélangées pour obtenir différentes matrices vitreuses de gallophosphate.	59
Table 3. 2. Comparaison des proportions des poudres pesées et mélangées pour obtenir deux mêmes matrices vitreuses de gallophosphate avec et sans dopage d'oxyde d'argent.	60
Table 3. 3. Proportions des éléments de compositions des matrices vitreuses de gallophosphate, mesurées par analyse microsonde.	60
Table 3. 4. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses de gallophosphate avec et sans dopage d'oxyde d'argent.	61
Table 3. 5. Comparaison des indices de réfraction et nombre d'Abbe calculés pour les deux échantillons de gallophosphate avec et sans argent	62
Table 3. 6. Grandeurs obtenues à partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 21, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $E \perp S$.	84
Table 3. 7. Valeurs des réductions des seuils d'ablation pour les échantillons GPN et GPN-Ag obtenues partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 34. Comparaison avec le cas de la silice dans le modèle de F. Liang <i>et al.</i> [75].	85
Table 4. 1. Liste non exhaustive des différentes compositions dopées argent déjà développées par fusion-trempe dans le but de faire croître des nanoparticules d'argent au sein du milieu diélectrique. Les étapes de réduction/croissance des nanoparticules appliquées ou combinées sont le recuit thermique et l'irradiation laser femtoseconde.	102
Table 4. 2. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran].	120
Table 4. 3. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, après traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran].	121
Table 4. 4. Proportions des éléments de compositions des matrices vitreuses germano-gallates.	125
Table 4. 5. Propriétés thermiques, physiques et optiques la matrice vitreuse germano-gallate non dopée argent.	125
Table 4. 6. Table de récapitulation des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par traitement thermique (deux heures à 680°C) dans les verres LBG dopés à 1 mol%, 1.5 mol% et 2 mol% en Ag_2O . Approximation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline supposée monométallique selon le modèle du cuboctaèdre tronqué.	132
Table 4. 7. Table de récapitulation des estimations des densités de nanoparticules, des densités d'atomes d'argent formant des nanoparticules et des densités totales d'argent contenu dans les verres LBG dopés à 1, 1.5 et 2 mol% Ag_2O , après application du même traitement thermique, c'est-à-dire pendant deux heures à 680°C . Approximation	

du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules supposées cristallines.	133
Table 4. 8. Table de récapitulation des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par irradiation laser dans les verres LBG dopées à 1 mol% Ag ₂ O, selon différents couples de paramètres F, N_{eff} . Approximation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline supposée monométallique selon le modèle du cuboctaèdre tronqué.....	145
Table 4. 9. Table de récapitulation des estimations des densités de nanoparticules, des densités d'atomes d'argent formant des nanoparticules et des densités totales d'argent contenu dans les verres LBG dopés à 1, 1.5 et 2 mol% Ag ₂ O, après application du même traitement thermique, c'est-à-dire pendant deux heures à 680°C. Approximation du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules supposées cristallines.	146
Table 4. 10. Résultats des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par irradiation laser dans le verre GGN dopé à 2 mol% Ag ₂ O, selon le couple de paramètres $F = 28 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$, et estimation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline correspondante, supposée monométallique.	167
Table 4. 11. Résultats des approximations de la densité de nanoparticules et de la densité d'atomes d'argent formant des nanoparticules dans le verre GGN dopé 2 mol% d'Ag ₂ O, après irradiation laser femtoseconde selon le couple de paramètres $F = 28 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$. Approximation du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules métalliques, supposé cristallines.	167

Liste des figures

Figure 1. 1. Représentation de la structure d'un oxyde formateur (SiO_2) (a) à l'état cristallin et (b, c) à l'état vitreux sans et avec l'ajout d'un oxyde modificateur (Na_2O) d'après [6].	6
Figure 1. 2. (a) Schématisation de la diminution du volume spécifique d'un liquide avec la température, ayant subi soit une transformation liquide-cristal (ligne orange) à la température de cristallisation T_x , soit la formation d'un verre à la température de transition vitreuse T_g , cette température n'étant pas unique, comme illustré [5]. (b) Représentation de l'évolution de l'excès entropie d'un système liquide-verre [4]. Les indices 1 et 2 se réfèrent à deux vitesses de refroidissement différentes, tel que $v_1 > v_2$.	7
Figure 1. 3. Thermogramme théorique de capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre [5, 7].	9
Figure 1. 4. Évolution de la viscosité typique d'un verre en fonction de sa température, et quelques températures caractéristiques [5, 14].	11
Figure 1. 5. Exemple d'ouverture d'une fenêtre de transmission pour un système de verre d'oxydes, le système germano-gallate de sodium (résultat de thèse de Patricia Hée [7]). (a) L'absorbance aux basses longueurs d'onde est due aux transitions électroniques, alors que (b) celle aux plus hautes longueurs d'onde est reliée aux vibrations moléculaires. Le pic autour de $2,9 \mu\text{m}$ est attribué à l'absorption résiduelle des bandes hydroxyles.	13
Figure 1. 6. Schématisation d'une ligne de fabrication de verre <i>Float</i> . [19]	15
Figure 1. 7. Schématisation de la procédure d'obtention du verre par méthode conventionnelle fusion-trempe [19] et photographie d'échantillons de verre de gallophosphate de sodium dopé en sel d'argent, avant et après découpe, fabriqués avec P. Hée au laboratoire de chimie du COPL à Québec. (Pièce de monnaie de \$0.25 comme étalon de dimension.)	16
Figure 1. 8. Profils temporels de la puissance instantanée d'un laser (a) continu et (b) impulsionnel, inspirés de [21].	17
Figure 1. 9. Échelle de temps des phénomènes physiques impliqués lors de l'interaction d'une impulsion laser ultra-brève avec un matériau diélectrique, d'après [22, 23].	18
Figure 1. 10. Schématisation simplifiée des processus de photo-ionisation non linéaires sous-jacente à l'irradiation laser femtoseconde focalisée : (a) ionisation multiphotonique, (b) ionisation par effet tunnel et (c) ionisation en cascade : absorption des porteurs libres suivie de l'ionisation par collision électronique, d'après [28, 29].	19
Figure 1. 11. Diminution du seuil en énergie de l'apparition des endommagements en volume d'un verre de borosilicate, en fonction de l'ouverture numérique d'un objectif de focalisation d'une onde laser [41].	21
Figure 1. 12. Modélisation de l'augmentation de la température dans un verre de borosilicate, au point focal d'une irradiation statique laser en fonction du temps, c'est-à-dire du nombre d'impulsions injectées. (a) Pour un bas taux de répétition, ici $\tau = 1 \text{ kHz}$, la fréquence de l'évolution de la température suit le profil temporel des impulsions. (b) Pour un taux de répétition élevé, ici $\tau = 250 \text{ kHz}$, la température augmente localement jusqu'à atteindre un palier quasi continu. [45].	23

Figure 1. 13. Décroissance de la température à partir des résultats expérimentaux de Sören Richter obtenus dans des verres de borosilicate [47].	25
Figure 1. 14. Évolution du refroidissement thermique de la structure irradiée en fonction de la modification de sa température, d'après [47]. La température indiquée T_g est la température de transition vitreuse du verre initial, non modifié par laser [51].	27
Figure 2. 1. Schéma de principe de mesure simplifié d'un spectrophotomètre en transmission possédant une ligne de référence.	35
Figure 2. 2. (a) Schéma de principe de mesure d'un spectrofluoromètre. (a) Exemple simple des courbes d'excitation (en rouge) et d'émission (en bleue) de fluorescence obtenues respectivement pour λ_x et λ_{Em} .	36
Figure 2. 3. (a) Principe de mesure du réfractomètre et (b) évolution de l'intensité du signal réfléchi à l'interface prisme-verre et collecté par le détecteur afin de retrouver l'angle critique permettant d'évaluer la valeur de l'indice de réfraction du verre.	37
Figure 2. 4. Principe de mesure et de fonctionnement du SEM.	38
Figure 2. 5. (a) Principe de microscopie de transmission en champ sombre et (b) exemple d'une image d'un ensemble de nanoparticules d'argent de rayon $\varnothing \approx 30 \text{ nm}$ [41].	40
Figure 2. 6. Microscopie d'imagerie corrélative de fluorescence et de doublage en fréquence.	41
Figure 3. 1. Premières structures périodiques induites par un laser Ruby en surface d'un semi-conducteur de germanium. [78]	48
Figure 3. 2. Exemple de HSFLs, ou nanoréseau, en surface d'une matrice de verre de silice. [75]	48
Figure 3. 3. Définition de la période des nanoréseaux Λ par la condition de conservation du moment, c'est-à-dire $k_{gr}^2 = k_{pl}^2 - k_{ph}^2$, en fonction du vecteur d'onde de l'onde laser k_{ph} et du plasma électronique généré k_{pl} . [85]	49
Figure 3. 4. Schéma de l'exaltation du champ autour d'un nano-plasma sphérique. Les champs locaux EE et EP , respectivement à l'équateur et aux pôles du plasma, sont ici exprimé en fonction du champ total E et du rapport ϵ' de permittivité entre la nano-sphère et le milieu diélectrique [76].	50
Figure 3. 5. Représentation schématique du modèle de Buivadas <i>et al.</i> Formation de nano-plans en dessous de la surface dans un milieu d'indice n , séparés d'une période Λ et définis en fonction des densités plasma N_e et critique N_{cr} respectivement [74].	51
Figure 3. 6. Modèle de formation des nanoréseaux en surface d'un verre par irradiation statique laser femtoseconde (a, b), inspirée du modèle d'incubation de F. Liang <i>et al.</i> [78] prenant en compte les effets de nanoplasmonique (d, e) et d'incubation avec l'augmentation du nombre effectif d'impulsions laser (c). On discrimine le seuil de formation du nano-plasma au sein du matériau (d, f) et l'expulsion coulombienne qui engendre l'ablation du matériau. Le plasma atteint la surface (g) avec une densité d'électron proche de la densité critique plasma. (h) Image SEM d'une coupe transversale de nanoréseaux obtenus en surface d'un échantillon de gallophosphate dopé argent avec une énergie par impulsion $E = 35 \text{ nJ}$ et un espacement entre impulsions $d = 20 \text{ nm}$.	53

Figure 3. 7. Orientation des nanoréseaux en fonction des paramètres laser. Expérimentalement, il faut être très précis pour obtenir une orientation parfaite du champ électrique E légèrement incliné par rapport à l'orientation perpendiculaire \perp et parallèle \parallel à S	55
Figure 3. 8. Représentation schématique du modèle de formation des nanoréseaux selon le modèle d'incubation de F. Liang <i>et al.</i> [78], lorsque $E \parallel S$. Les premières impulsions laser induisent la formation d'un premier nano-plasma [a], qui est conservé lorsque le faisceau se déplace via l'effet d'incubation [b, c] ; la symétrie de la distribution de l'ILN est détruite par le déplacement du faisceau selon l'axe x	56
Figure 3. 9. Mesure globale de la largeur de l'empreinte laser à la surface d'un échantillon dans le cas $E \perp S$	58
Figure 3. 10. Résultats expérimentaux (carrés noirs) et modélisés (courbe rouge) de l'évolution du seuil en fluence (définie en équation [3. 5]), obtenus par F. Liang <i>et al.</i> , dans le cas de la silice [78].....	58
Figure 3. 11. Variation de l'indice de réfraction des échantillons dopé et non dopé à l'argent en fonction de différentes longueurs d'onde, ainsi que la modélisation selon l'équation de Sellmeier permettant de trouver l'indice relatif aux matériaux suivant la longueur d'onde laser employée.....	62
Figure 3. 12. Coefficients d'absorption linéaire des échantillons GPN et GPN-Ag, ce dernier présentant un front de coupure UV plus bas en énergie qui est dû à l'insertion des ions argent.	63
Figure 3. 13. Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence normalisés du verre GPN-Ag, avec une absence totale d'émission dans le cas du verre GPN non dopé.	63
Figure 3. 14. Echantillons de gallophosphate avec et sans argent, assemblés et polis ensemble, assurant l'obtention d'une seule et même surface homogène lors de l'irradiation laser.	64
Figure 3. 15. (a) Variation de la fluence d'un faisceau laser gaussien selon l'équation de propagation [3. 6] le long de l'axe optique z . Exemple de la comparaison des fluences maximales et des rayons de faisceau évalués pour deux échantillons de surface z_{surf} différente : [b] positionnement au niveau de l'étranglement de faisceau $\omega_s = \omega_0$; $F_s = F_0$ et [c] positionnement à $z = 2 \mu m$, $\omega_s = 1.12 \times \omega_0$; $F_s = 0,63 \times F_0$	65
Figure 3. 16. Description du parcours optique du faisceau laser, de la source à la surface de l'échantillon.	65
Figure 3. 17. (a) Rotation de l'échantillon d'un angle θ dans le plan x, z et création du nouvel axe relatif à l'échantillon x' . Faisceau laser se propageant le long de l'axe z à un profil en surface de l'échantillon selon les images (b) et (c) aux positions A et B ; avec $\theta = 5^\circ$, les paramètres d'une impulsion laser au point B seront $\omega_s - B = \omega_0$; $F_s - B = F_0$, tandis qu'au point A : $\omega_s - A = 1.1 \times \omega_0$; $F_s - A = 0,8 \times F_0$. La position C correspond au cas symétrique A où le faisceau est entré en profondeur de l'échantillon.	66
Figure 3. 18. Mesure de la largeur d'un nano-cratère d'une structuration réalisée sur des verres GPN-Ag. La mesure de l'espacement entre les structures est de $\Lambda = 255 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, en accord avec la valeur théorique attendue (au sens de Bhardwaj <i>et al.</i>) de 259 nm	67
Figure 3. 19. Traitements numériques par transformés de Fourier (TF) effectué sur les images SEM (a, b) sur les nanoréseaux en surface d'un échantillon GPN-Ag, avec $E \parallel S$ dans le cas d'une l'énergie per impulsion laser $E = 70 \text{ nJ}$ et un espacement entre impulsions (a, b, c) $d = 20 \text{ nm}$ et (d, e, f) $d = 40 \text{ nm}$. Les TF sont effectués sur	

chaque ligne y de la région d'intérêt (cadre pointillé bleu). Cette région est ensuite optimisée pour obtenir une intensité de TF moyennée selon l'axe y , permettant de tracer la courbe expérimentale $\Lambda(d)$ en Figure 3. 20 (b)..... 68

Figure 3. 20. (a) Modélisation des moyennes des largeurs des nano-cratères W et (b) résultats expérimentaux et modélisation des moyennes espacements entre les nano-cratères Λ , en fonction des espacements entre impulsions d pour une densité plasma fixée ρ ; Simulations effectuées avec une énergie par impulsions $E = 70 \text{ nJ}$, avec les caractéristiques d'indice et de permittivité du verre GPN-AG, avec les paramètres laser présentés en partie III. 4. 3. a) et avec l'équation de décroissance du seuil d'ablation générée en Figure 3. 34 pour les GPN-Ag. 69

Figure 3. 21. Images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures induites par différentes irradiations laser au-dessus du seuil de dommage en surface de l'échantillon des verres (a) GPN et (b) GPN-Ag [107], avec un espacement entre impulsion constant $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $E \perp S$ 70

Figure 3. 22. Images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures induites par irradiation en surface de l'échantillon des verres GPN et GPN-Ag, avec un espacement entre impulsion constant $d = 20 \text{ nm}$, des énergies par impulsion de 50, 60 et 70 nJ et une polarisation laser $E \parallel S$ 71

Figure 3. 23. Images SEM des nanostructures en surface de l'échantillon des verres GPN et GPN-Ag, avec un espacement entre impulsion constant $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $E \perp S$. Paramètres de structuration identiques à ceux de la Figure 3. 21, hormis l'inversion du sens de déplacement du laser S . Apparition d'une inclinaison de l'orientation des nanoréseaux, relatif à l'imperfection du faisceau laser utilisé. 71

Figure 3. 24. Amélioration de l'homogénéité de profil moyenné des structures $P(x)$ des nanoréseaux entre les échantillons de gallophosphate avec (à droite) et sans argent (à gauche), pour les structures à 2 nano-cratères (a) et 3 nano-cratères (b)..... 73

Figure 3. 25. Vue de dessus et vue en coupe transversale des images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures obtenues un an après structuration laser femtoseconde à vitesse constante d'irradiation ($d = 20 \text{ nm}$) et énergie par impulsions variable, sur échantillon (a) GPN et (b) GPN-Ag. Les images présentent l'évolution de la distribution du nombre de nano-cratères et leur topologie de surface associée, alors que le graphique (c) représente l'augmentation de leur profondeur. 74

Figure 3. 26. Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence d'un trait d'irradiation laser en surface d'un échantillon de verre GPN-Ag, avec un espacement entre impulsions constant $d = 20 \text{ nm}$ et une énergie par impulsions $E = 50 \text{ nJ}$ 76

Figure 3. 27. (a, b) Images en champ clair (100X, N.A. = 0.9) des échantillons GPN et GPN-Ag, après nanostructuration en surface, à $d = 20 \text{ nm}$, et avant nettoyage. (c, d) Images équivalents de fluorescence, avec une excitation large champ par diode laser à $483 \pm 35 \text{ nm}$ et une collection après un filtre passe-bande à $536 \pm 40 \text{ nm}$ 77

Figure 3. 28. Corrélation d'imageries des nanostructures et des agrégats d'argent généré sur l'échantillon GPN-Ag avec une faible inclinaison de l'échantillon, à $d = 10 \text{ nm}$ et $E = 113 \text{ nJ}$. (a, b) Image en fluorescence (excitation par diode laser à $483 \pm 35 \text{ nm}$ et collection après un filtre passe-bande à $536 \pm 40 \text{ nm}$). (b) Image en champ clair (100X, N.A. = 0.9). (c) Image SEM vérifiant la dépendance en fonction de la fluence et de la polarisation laser lors de la formation des nanoréseaux. 78

Figure 3. 29. Microscopie confocale de fluorescence (excitation à 405 nm) de structuration laser effectuée sur un échantillon GPN-Ag quelques micromètres en dessous de la surface à énergie par impulsions variables et vitesse d'écriture constante $d = 20 \text{ nm}$: (a) Image de fluorescence et (b) profil horizontal de l'intensité associée.....	79
Figure 3. 30. (a) Spectres d'excitation et (b) spectres normalisés d'excitation (émission à 4925 nm) des agrégats d'argent formés par irradiation laser dans l'échantillon GPN-Ag après quelques micromètres en dessous de la surface avec une vitesse d'écriture constante $d = 20 \text{ nm}$ et une énergie par impulsions laser en dessous du seuil de formation des nanoréseaux (courbe bleue) et au-dessus du seuil (courbe verte). Le décalage spectral représente probablement les pertes lors de la collection dues aux effets de diffusion et de diffractions engendrés par les nanoréseaux.	80
Figure 3. 31. Génération de second harmonique localisée sur une structure linéaire de nanoréseaux à la surface des GPN-Ag, après irradiation, avec un espacement entre impulsion constant $d = 20 \text{ nm}$ et énergie par impulsion de 40 nJ [Figure 3. 21]. (a) Profil EFISHG dans la direction parallèle (ligne verte, axe vertical sur la figure insérée) et dans la direction perpendiculaire (ligne bleu, axe horizontal sur la figure insérée) à la structure (collecte sans analyse en polarisation du signal EFISHG); (b) Profils du champ électrique statique enterré E_{DC} mesuré perpendiculairement à la structure des nanoréseaux, et du potentiel électrique associé V_{DC}	81
Figure 3. 32. Evolution du signal de génération de second harmonique localisée sur une structure linéaire de nanoréseaux à la surface des GPN-Ag, après irradiation à vitesse constante ($20 \text{ }\mu\text{m/s}$) et énergie par impulsion variable [Figure 3. 21]. (a) Profil EFISHG dans la direction perpendiculaire aux lignes ; (b) Intensité totale du signal EFISHG.....	82
Figure 3. 33. Mesures globales expérimentales (traits pleins) et modélisées (traits pointillés) des largeurs des empreintes laser en surface des échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, obtenues à partir des images SEM présentées en Figure 3. 21, avec un espacement entre impulsion constant $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $E \perp S$	83
Figure 3. 34. Seuils expérimentaux en fluence (traits en pointillé) et modélisés (traits pleins) des échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, en fonction du nombre effectif d'impulsions laser ayant une polarisation $E \perp S$. Comparaison avec les résultats obtenus avec le cas de la silice (en vert) présenté à la Figure 3. 10 : $F_{\infty} = 3.06 \text{ J.cm}^{-2}$, $F_1 = 3.89 \text{ J.cm}^{-2}$ et $k = 0.034$	84
Figure 3. 35. Exemple d'images SEM de structurations induites par irradiation en surface de l'échantillon des verres GPN-25 et GPN-15, avec une énergie par impulsion constante $E = 55 \text{ nJ}$ et une polarisation laser $E \perp S$	85
Figure 3. 36. Seuils normalisés en fluence, obtenus à partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 34 pour les échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, en fonction du nombre effectif d'impulsions laser ayant une polarisation $E \perp S$. Comparaison avec le seuil en fluence normalisé de la silice (en vert) présenté à la Figure 3. 10.	86
Figure 3. 37. Seuils en fluence de la silice (en noir) présentés à la Figure 3. 10 : $F_{\infty} = 3.06 \text{ J.cm}^{-2}$, $F_1 = 3.89 \text{ J.cm}^{-2}$ et $k_{Si} = 0.034$. Représentations des seuils en fluence pour des matériaux fictifs aux mêmes propriétés que la silice et ayant hypothétiquement subis une ingénierie extrinsèque de leurs facteurs d'incubation : $k_{Si} \pm \frac{k_{Ag}}{2}$, avec k_{Ag} défini en équation [3. 19].	87

Figure 4. 1. Schématisation de la transformation de géométrie d'une nanoparticule sous irradiation laser polarisé linéairement.....	101
Figure 4. 2. Oscillation plasmon d'une nano-sphère métallique plongée dans un champ électrique E , schématisée par le déplacement des électrons de conduction par rapport au noyau [188].	107
Figure 4. 3. (a) Représentation en bleu des parties réelles de la constante diélectrique de l'argent métallique ϵ_m et de la contribution intrabande selon le modèle de Drude ϵ_{drude} . En vert, la partie imaginaire de ϵ_m et en rouge la valeur supposée constante de $-2 \times \epsilon_g$ définie à partir de l'indice de réfraction de la matrice vitreuse LBG-Ag étudiée dans ce chapitre $n = 1,79$. (b) Tracés des parties réelle et imaginaire de la contribution interbande selon des données expérimentales [189]	109
Figure 4. 4. (a) Représentation des parties réelles (en bleue) et imaginaires (en vert) de la contribution interbande à la constante diélectrique de l'argent selon le modèle de Drude ϵ_{drude} , avec et sans correction du taux de collisions [4. 10]. (b) Calcul de la section efficace d'extinction, à partir de l'équation [4. 14], d'une nanoparticule d'argent de rayon $\varnothing = 2.5 \text{ nm}$ plongée dans des milieux diélectriques d'indices différents : le vide $n = 1$, un verre de type silice $n = 1.5$ et une matrice vitreuse de composition LBG-AG étudiée dans ce chapitre $n = 1.79$. Comme $2. \varnothing \ll l_f$, la correction du confinement de la nanoparticule sur ϵ_{drude} est prise en compte, cependant celle du confinement due aux électrons de conduction et liés sur $Re\{\epsilon_{ib}\}$ et ω_p n'est pas appliquée.	111
Figure 4. 5. À partir d'un programme de calculs Matlab [A. 2], modélisations d'un ensemble de nanoparticules d'argent de rayon $\varnothing = 2.5 \text{ nm}$ plongées dans un verre composition type LBG. Comme $\varnothing \ll l_f$, la correction sur ϵ_{drude} du taux de collisions selon le confinement [4. 10] et l'approximation quasi statique sont considérées. (a) Comparaison de l'influence de la définition de la constante diélectrique à très faible [4. 19] ou forte densité [4. 25] sur $\alpha_{normalisée}$ avec le même taux de remplissage $f = 0.1 \%$. (b) Augmentation de l'amplitude de α principalement avec le facteur de remplissage, pour l'expression de ϵ_{eff} à très faible densité. (c) Augmentation de l'amplitude et déplacement vers le rouge avec le facteur de remplissage, pour ϵ_{eff} défini à forte densité.....	116
Figure 4. 6. Variation de l'indice de réfraction de la matrice vitreuse LBG non dopé [205] en fonction de différentes longueurs d'onde, et la modélisation selon l'équation de Sellmeier [3. 10].....	121
Figure 4. 7. Coefficients d'absorption linéaires des échantillons LBG avec et sans dopage en oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran] et présentant la diminution du front de coupure UV avec l'insertion des ions argent. Les courbes ont été corrigées par rapport aux réflexions de Fresnel.	122
Figure 4. 8. Spectres d'émission des échantillons LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$ pour une excitation à (a, b) 280 nm et (c, d) 375 nm [A. Corcoran]. Les spectres sont d'une part (a, c) normalisés par rapport à leur maximum respectif et d'autre part (b, d) normalisés par rapport au maximum absolu.....	123
Figure 4. 9. Schéma simplifié reprenant le processus d'excitation et d'émission de luminescence des deux groupes d'espèces d'argent extrait de l'analyse spectral en Figure 4. 8.....	124
Figure 4. 10. Absorbance des échantillons GGN avec et sans dopage en oxyde d'argent, avant structuration laser et présentant la diminution du front de coupure UV avec l'insertion des ions argent.	126

Figure 4. 11. Description simplifiée du trajet optique du faisceau laser, de la source à l'échantillon.....	127
Figure 4. 12. Schématisation de l'irradiation laser effectuée en configuration F , N_{eff} , z , z étant ici la variation de la profondeur d'irradiation définie selon l'axe de propagation du faisceau laser K	127
Figure 4. 13. Images de l'échantillon du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O (a) avant et (b) après le traitement thermique appliqué pendant deux heures à $680^\circ C$	128
Figure 4. 14. Spectres d'absorbance expérimentaux des verres LBG avec et sans dopage à 1, 1.5 et 2 mol% Ag_2O	128
Figure 4. 15. Coefficients d'absorption linéaire du verre LBG avec un dopage à (b) 1 mol%, (c) 1.5 mol% et (d) 2 mol% Ag_2O . Les courbes de couleur sont les données expérimentales, avant (en pointillées) et après (pleines) le traitement thermique, c.-à-d. 2h à $680^\circ C$. Les courbes noires en pointillées sont les réponses optiques des ensembles composites modélisés à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen ϕ contenues dans un verre de constante diélectrique constante réelle $\epsilon_g = n(\lambda)^2$ et pour un facteur de remplissage f , montrant la résonance plasmon de surface selon la théorie de Maxwell-Garnett pour de très faibles densités [Chap. IV. 2. 2. d)].	129
Figure 4. 16. (a) Représentation d'une structure cubique à face centrée, avec $a = 0.407 \text{ nm}$ le paramètre de maille de l'argent. Schématisation de la forme de très petites nanoparticules métalliques selon le modèle d'une structure (b) cuboctaédrique tronqué et (c) icosaédrique.	130
Figure 4. 17. (a) Taux d'accroissement constant, à partir d'un seuil, de la densité d'atomes d'argent participant à la formation de nanoparticule en fonction de la densité totale théorique d'éléments argent présents dans le verre initialement sous forme d'espèces Ag_α et Ag_β , avant traitement thermique. (a) Évolution du taux de conversion des éléments argent vers la phase métallique. Les points sont les données obtenues en Table 4. 7 et les courbes représentent (a) l'ajustement selon une fonction affine et (b) le calcul du taux de conversion $\rho_{Ag}^{NP} / \rho_{Ag}^{verre}$ selon cet ajustement.....	133
Figure 4. 18. Images TEM de nanoparticules formées par traitement thermique (deux heures à $680^\circ C$) dans les verres LBG dopés à (a, b) 1 mol% Ag_2O et (d) 2 mol% Ag_2O . (c) Histogramme des tailles des nanoparticules trouvées dans l'échantillon dopé 1 mol%.	134
Figure 4. 19. Spectres d'émission des échantillons LBG dopés 1 mol% Ag_2O avant (courbes en pointillé) et après (courbes pleines) le traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ C$. Les spectres sont obtenus pour des excitations à (a) 280 nm, c.-à-d. 4.4 eV, et (b) 375 nm, c.-à-d. 3.3 eV [Résultats de Noor Makria]. Les spectres sont normalisés par rapport à leur maximum respectif.	135
Figure 4. 20. Spectres d'excitation des échantillons LBG dopés 1 mol% Ag_2O avant (courbes en pointillé) et après (courbes rouges) le traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ C$. Les spectres sont obtenus pour des longueurs d'ondes à (a) 400 nm et (c) 600 nm [Résultats de Noor Makria]. Les spectres sont normalisés par rapport à leur maximum respectif.	136

Figure 4. 21. Image en microscopie en transmission en champ clair d'une cartographie d'irradiations paramétriques F, N_{eff} dans un verre LBG dopé argent 1 mol%, pour deux profondeurs différentes ; z est ici la valeur du déplacement des platines micrométriques par rapport à la surface.....	137
Figure 4. 22. Images d'un échantillon de verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O après structuration laser de carrés de $1mm^2$ avec les paramètres : $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ (carré orange) et $F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$ (carré bleu). Les images encadrées sont vues par la tranche de l'échantillon, après polissage pour intersecté les lignes écrites.....	139
Figure 4. 23. Images de microscopies en transmission (a, b) en champ clair et (c) en champ sombre d'une série de 5 lignes d'irradiations laser à $F = 9 J.cm^{-2}$ et un nombre effectif d'impulsions $N_{eff} = 4500$, dans un verre LBG dopé argent 1 mol% Ag_2O . Ici $z = 50\mu m$ est la profondeur du déplacement des platines micrométriques par rapport à la surface.....	139
Figure 4. 24. Image en microscopie en champ sombre d'une cartographie paramétrique F, N_{eff}, z d'irradiation laser dans un bloc de verre LBG dopé argent 2 mol%.	140
Figure 4. 25. Schématisation de la mesure de transmission réalisée sur le verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O structuré par différents couples de paramètres F, N_{eff} . On présente trois cas : le verre non modifié d'épaisseur L , une structuration ne générant que des changements d'indice d'épaisseur e (exemple en Figure 4. 22 des paramètres $F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$) et une irradiation générant une structure d'épaisseur dz associée à des nanoparticules incluses au sein d'une modification d'indice (exemple en Figure 4. 22 des paramètres $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$)......	141
Figure 4. 26. Spectres d'absorbance du verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O (courbes noire) et des structures irradiées pour différents couples de paramètres F, N_{eff} . Les courbes ont été corrigées par rapport aux réflexions de Fresnel.	141
Figure 4. 27. Coefficients d'absorption linéaire du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O pour différents couples de paramètres F, N_{eff} d'écriture.....	143
Figure 4. 28. Coefficients d'absorption linéaire des structurations laser incluses en volume du verre LBG dopé 1 mol% d' Ag_2O . Les courbes noires en pointillé sont les données expérimentales, pour des irradiations selon différents couples de paramètres F, N_{eff} . Les courbes colorées sont les réponses optiques des ensembles composites modélisés à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen \emptyset contenues dans un verre de constante diélectrique $\epsilon_g = n^2$ et selon un facteur de remplissage f , traduisant la résonance plasmon de surface selon la théorie de Maxwell-Garnett pour de très faibles densités [Chap. IV. 2. 2. d)].....	144
Figure 4. 29. Augmentation du facteur de remplissage f et donc du taux de conversion des éléments argent présents dans le verre initialement sous forme d'espèces Ag_α et Ag_β , en atomes participants à la formation des nanoparticules, en fonction de la dose laser déposée localement en volume d'un échantillon LBG dopé 1 mol% Ag_2O	147
Figure 4. 30. (a) Spectres d'émission de fluorescence normalisés de différentes zones du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O , irradiées par laser ou non pour une excitation à $\lambda_x = 325 nm$. (b) Rapport des intensités normalisées de	

fluorescence des milieux structurés par rapport au milieu non structuré pour une fluence $F = 72 J.cm^{-2}$ et un nombre d'impulsions variable $N_{eff} = 900$ (courbe rouge) et $N_{eff} = 300$ (courbe bleue). Sur le même graphe, et pour comparaison, sont présentés les coefficients d'absorption linéaire α_{NP} expérimentaux de ces mêmes structures [Figure 4. 27]...... 148

Figure 4. 31. (a) Microscopie de transmission en champ clair d'une structuration laser selon un couple de paramètres F, N_{eff} en volume d'un échantillon LBG dopé 1 mol% Ag_2O . (b, c) Reconstitution 2D de ces mêmes structures en imagerie de fluorescence à partir de spectres obtenus après récolte de la luminescence $\lambda_X = 325 nm$ par micro-spectrophotométrie confocale. Ces reconstitutions représentent les intensités obtenues selon différentes fenêtres spectrales : (b) $\lambda_{émission} \in [390; 610] nm$ et (c) $\lambda_{émission} \in [430; 460] nm$ 149

Figure 4. 32. (a) Imagerie en transmission en champ clair et en lumière polarisée des lignes de nanoparticules formées par irradiation laser, pour trois orientations de la polarisation de la lumière, lors de la mesure par spectrophotométrie UV-Visible, par rapport à l'orientation des lignes inscrites par irradiations laser. (b) Spectres d'absorbance en lumière polarisée de structures pour différents couples de paramètres F, N_{eff} dans le verre du verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O , selon les trois polarisations choisies en analyse, à savoir parallèles aux lignes structurées (notée $H =$ horizontale), perpendiculaire (notée $V =$ verticale), et à 45° des lignes pour une orientation intermédiaire. En vert : $F = 72 J.cm^{-2}, N_{eff} = 300$. En rouge : $F = 102 J.cm^{-2}, N_{eff} = 450$. En bleu : $F = 79 J.cm^{-2}, N_{eff} = 450$ 151

Figure 4. 33. Absorbances normalisées des structurations laser incluses en volume du verre LBG dopés 1 mol% d' Ag_2O , après irradiation selon différents couples de paramètres F, N_{eff} et deux polarisations : H horizontale aux lignes structurées, V verticale. (a) En verts : $F = 72 J.cm^{-2}, N_{eff} = 300$, (b) en bleues : $F = 79 J.cm^{-2}, N_{eff} = 450$, (c) en rouges : $F = 102 J.cm^{-2}, N_{eff} = 450$ 152

Figure 4. 34. Schématisation de nanoparticules asphériques et représentation des axes ρ et s en fonction de la polarisation E de la lumière incidente se propageant selon K lors la caractérisation spectrale des nanoparticules (axes bleus). 153

Figure 4. 35. (a) Coefficients d'absorption linéaires normalisés $\alpha = \frac{2\omega}{c} \times Im\{\epsilon_{eff}\}$. (b) Dispersion $n_{eff} = Re\{\epsilon_{eff}\}$. Réflexion de Fresnel en incidence perpendiculaire à l'interface (c) air/matériau composite $\left[R = \frac{|\sqrt{\epsilon_{eff}} - 1|^2}{|\sqrt{\epsilon_{eff}} + 1|^2} \right]$ et (d) matériau vierge/matériau composite $\left[R = \frac{|\sqrt{\epsilon_{eff}} - n|^2}{|\sqrt{\epsilon_{eff}} + n|^2} \right]$. Simulations modélisées à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen $\varnothing = 1 nm$ contenues dans un verre de constante diélectrique non absorbante et sans dispersion spectrale, selon un facteur de remplissage f variables entre 0 et 10 %, montrant les résonances plasmon de surface dans le cadre de la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités [Chap. IV. 2. 2. d)]. 155

Figure 4. 36. Schématisation de la mesure de diffraction utilisée sur le verre LBG dopé à 1 mol% et photographie du motif de diffraction généré lors de la caractérisation du réseau créé avec les paramètres d'écriture $F = 102 J.cm^{-2}, N_{eff} = 450$ 156

Figure 4. 37. Mesures expérimentales d'intensités de diffraction à $\lambda = 532 \text{ nm}$ obtenues pour deux fluences extrêmes d'écriture et normalisées par rapport au faisceau passant au travers du verre non structuré. (a) $F = 31 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 900$ et (b) $F = 102 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 450$ 156

Figure 4. 38. (a) Position spectral du signal EFISHG à $\lambda_{SHG} = 515 \text{ nm}$, pour un faisceau sonde à $\lambda_{sonde} = 1030 \text{ nm}$. (b) Évolution de l'intensité du signal SHG en fonction de l'orientation de la lame demi-onde, contrôlant celle de la polarisation linéaire du faisceau sonde et donc l'angle θ formé avec la direction du champ enterré, mettant en évidence le ratio 9 :1 caractéristique du processus EFISHG. (c) Évolution quadratique de l'intensité du signal SHG en fonction de la puissance injectée du faisceau sonde, selon un coefficient de confiance $R = 95\%$ avec l'ajustement de la théorie aux données expérimentales. 158

Figure 4. 39. (a) Image de fluorescence en transmission, pour une excitation à $\lambda = 405 \text{ nm}$, du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O après irradiation laser femtoseconde, montrant la fluorescence intrinsèque du verre et l'absorption partielle induite par les lignes inscrites par laser. (b) Image de la répartition spatiale du signal de génération de second harmonique EFISHG, à partir de la focalisation d'un faisceau sonde laser femtoseconde à $\lambda = 1030 \text{ nm}$. (c) Image corrélative des deux illuminations montrant la répartition spatiale du signal EFISHG en fonction de la structuration laser dans des verres LBG dopées argent. 159

Figure 4. 40. Coupe transverse du signal de génération de second harmonique localisée sur une structuration laser en volume du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O (ligne verte, axe perpendiculaire à l'axe de déplacement laser sur la Figure 4. 39). Profil transverse de la fluorescence sur les structurations laser (ligne bleue). Profil transverse de la fluorescence après une longue irradiance avec le faisceau sonde de très fort taux de répétition (10 MHz), révélant la dissolution induite des nanoparticules et la restauration de la fluorescence initiale du verre (ligne rouge). 160

Figure 4. 41. Imagerie en champ large du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O après irradiation laser femtoseconde. (a, b) Imageries en fluorescence (excitation à 405 nm), et en transmission en lumière blanche, respectivement. Cette imagerie est effectuée sur une zone d'échantillon contenant du verre vierge (croix noire), du verre structuré (croix rouge) et du verre structuré soumis à une illumination laser femtoseconde pour l'étude du signal EFISHG (croix bleue). (c) Spectres d'émission de fluorescence (excitation à 405 nm) des trois différentes zones du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O , c'est-à-dire vierge, structuré et structuré puis illuminé par laser femtoseconde. Les courbes en pointillés représentent les spectres des absorbances mesurées sur le micro-spectromètre confocal, grâce à la mesure de transmission d'une lumière blanche. Ces courbes sont réajustées et comparées aux absorbances générées pour le verre non structuré (courbes noires) et pour le verre structuré pour un couple de paramètre autorisant la formation d'une large bande d'absorption (courbes rouges). 161

Figure 4. 42. Échantillons de verre GGN dopé 2 mol% Ag_2O après structuration laser : cartographies selon la configuration F , N_{eff} , z et irradiation en configuration carré de 1mm^2 avec les paramètres : $F = 35 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 4500$ (carré argenté) et $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 225$ (carré rouge foncé). (a) Photographie de l'échantillon. (b) Microscopie en transmission en champ clair et (c) Microscopie de transmission en champ sombre. 163

Figure 4. 43. Images d'échantillons de verre GGN dopé 2 mol% Ag_2O après structuration laser. (a) Rectangles de 1 mm sur 500 μm avec les couples de paramètres laser F , N_{eff} indiqués à la gauche de l'image. (b) Spectres

d'absorbance des zones irradiées par laser femtoseconde dans le verre GGN dopé 2 mol% d'Ag ₂ O, selon les même couples de paramètres F, N_{eff}	165
Figure 4. 44. Coefficients d'absorption linéaires des zones irradiées par laser femtoseconde dans le verre GGN dopé 2 mol% d'Ag ₂ O, selon le couple de paramètres F, N_{eff}	166
Figure 4. 45. Coefficient d'absorption linéaire de la structuration laser en volume du verre GGN dopés 2 mol% d'Ag ₂ O. La courbe noire en pointillée représente la valeur expérimentale et la courbe rouge est la réponse optique de l'ensemble composite, modélisée à partir de nanoparticules monodisperses de rayon \varnothing contenues dans un verre ϵ_g , selon un facteur de remplissage f , dans le cadre de la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités.....	166
Figure 4. 46. (a) Structurations 3D en spirale fabriqué par absorption à deux photons $\tau = 1 \text{ kHz}, \lambda = 800 \text{ nm}, 120 \text{ fs}, E = 60 \mu\text{J}$ au sein d'une matrice sol-gel dopée argent [217]. (b) Image SEM d'une structuration 3D en quadrillage fabriqué et ensuite extraite d'une matrice de polymère [218] (barre d'échelle : 10 μm). (c) Image SEM d'une structuration 3D fabriqué par photo-thermie à partir d'une solution aqueuse très concentrée en sel d'argent [219]......	169
Figure 4. 47. Microscopies d'un verre LBG dopé 1 mol% Ag ₂ O avec chauffage thermique externe. (a, b) Imagerie lors d'une irradiation laser femtoseconde statique selon le couple de paramètres laser $F \cong 80 \text{ J.cm}^{-2}, N \approx 10^6$. Et imageries en transmission de la structure formée post-irradiation en (c) champ clair et (d) champ sombre.....	170
Figure 4. 48. Microscopies d'une coupe transverse d'une structure laser dans un verre LBG dopé 1 mol% Ag ₂ O obtenue avec chauffage thermique externe selon une écriture statique et le couple de paramètres laser $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}, N \approx 10^6$. (a) Image de réflexion en champ clair. (b, c) Images de microscopie électronique à balayage.....	171
Figure 4. 49. Spectre EDAX du verre LBG dopé 1 mol% argent : (a) verre non irradié et (b, d) zone du verre ayant subi une irradiation statique selon le couple de paramètres laser $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}, N \approx 10^6$, au niveau d'une particule d'environ 500 nm et 1.5 μm , respectivement. (c) Image SEM de la particule de 500 nm et intensités mesurées du signal EDAX pour les différents éléments (O, Ag, La et Ge) le long de la ligne blanche. L'histogramme représente le pourcentage d'argent obtenu à partir de ces analyses à proximité et sur la particule.	172
Figure 4. 50. Schématisation de la structuration des lignes de nanoparticules pour la mesure optimisée de l'impédance du milieu effectif. (a, b) Représentation du sens d'irradiation laser par rapport à l'échantillon massif ..	175
Figure 4. 51. (a) Imagerie macroscopique d'un échantillon de germano-gallate de sodium et de baryum irradié en « configuration plots » selon le couple de paramètres laser $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}, N_{eff} = 4500$. (b) Microscopie champ clair de la tranche de ces structures en transmission. (c, d) Imagerie en champ clair de l'extrémité d'un plot en transmission et en réflexion, respectivement.	176
Figure 4. 52. Imagerie SEM de la surface de l'échantillon GGNB irradié sous forme d'un plot, pour le couple de paramètres laser $F = 80 \text{ J.cm}^{-2}, N_{eff} = 4500$, montrant la formation de nanoparticules d'argent au niveau de la coloration jaune obtenue en imagerie de champ clair en transmission en Figure 4. 51 (c).	177
Figure A. 1. Schématisation de la variation de la vitesse de nucléation I et de croissance u en fonction de la température de l'échantillon de verre, de température de fusion T_f	194

Figure A. 2. Cycle d'hystérésis ferroélectrique simplifié.....	195
Figure A. 3. Spectres Raman d'un verre LBG et du cristal ferroélectrique associé [229]	197

Liste des abréviations et des sigles

3D	En trois dimensions
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> en anglais (capteur photographique)
CELIA	Centre des lasers intenses et applications à Bordeaux
COPL	Centre d'optique photonique et laser de Québec
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> en anglais (calorimétrie différentielle à balayage)
EDAX	<i>Energy Dispersive X-rays Analysis</i> en anglais (analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X)
EFISHG	<i>Electric Field Induced Second Harmonic Generation</i> en anglais (génération de second harmonique induite par champ électrique statique)
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (et autres)
GGN	Matrice vitreuse de germano-gallate de sodium
GGNB	Matrice vitreuse de germano-gallate de sodium et de baryum
GGN-Ag	Matrice vitreuse de germano-gallate de sodium dopée à l'argent
GPN	Matrice vitreuse de gallophosphate de sodium
GPN-Ag	Matrice vitreuse de gallophosphate de sodium dopée à l'argent
GTI	<i>Gires-Tournois Interferometer</i> en anglais (miroir interférométrique Gires-Tournois)
HSFL	<i>High-Spatial Frequency LIPSS</i> en anglais (LIPSS à haute fréquence spatiale)
ICMCB	Institut de la chimie de la matière condensée de Bordeaux
ILN	Intensité locale normalisée
IR	Infrarouge
ISM	Institut des sciences moléculaires
LAPHIA	Centre d'excellence laser et photonique en Aquitaine
LBG	Matrice vitreuse de borogermanate de lanthane
LBG-Ag	Matrice vitreuse de borogermanate de lanthane dopée à l'argent
LIPSS	<i>Laser Induced Periodic Surface Structures</i> en anglais (structures périodiques de surface induite par laser)
LSFL	<i>Low-Spatial Frequency LIPSS</i> en anglais (LIPSS à basse fréquence spatiale)
NA	<i>Numerical Aperture</i> en anglais (ouverture numérique)
PZn-Ag	Matrice vitreuse de phosphate de zinc de lanthane dopée à l'argent
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> en anglais (microscopie électronique à balayage)
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i> en anglais (génération de second harmonique)
TEM	<i>Transmitted Electron Microscopy</i> en anglais (microscopie électronique en transmission)
UV	Ultra-Violet

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs laboratoires partenaires français et canadien. En particulier, j'aimerais remercier le directeur du Centre Lasers Intenses et Applications, monsieur Philippe Balcou, et le directeur du Centre d'optique, photonique et laser de Québec, monsieur Réal Vallée, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements au professeur Yves Bellouard du laboratoire GALATEA de l'École polytechnique fédérale de Lausanne et au docteur Aurélien Crut de l'Institut Lumière Matière de l'Université Claude Bernard Lyon 1 pour avoir évalué ce document de thèse. De même, je remercie les professeurs Younès Messaddeq et Évelyne Fargin pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

J'aimerais remercier spécialement mes trois encadrants de thèse, les professeurs Réal Vallée et Lionel Canioni et le docteur Yannick Petit. Merci de m'avoir fait tant confiance et de m'avoir offert cette expérience humaine et universitaire unique. Professeur Réal Vallée, vous m'avez donné la chance de travailler avec du matériel à la fine pointe de la technologie, dans un environnement et centre de recherche incomparable. Pour cela, et pour votre générosité, votre détermination et votre soutien moral et financier, je vous suis énormément reconnaissante. Professeur Lionel Canioni, votre enthousiasme sans faille et vos idées inégalables m'ont permis d'aborder des thématiques de recherche excitantes et innovantes. Je vous remercie aussi pour votre soutien financier, mais surtout pour votre encadrement bienveillant qui m'a beaucoup apporté, autant du point de vue scientifique que personnel. Docteur Yannick Petit, vous êtes et resterez un modèle à suivre. Grâce à votre patience, votre rigueur et le dévouement dont vous faites preuve, vous avez su me diriger et me motiver, bien que la tâche ne fût pas aisée. Un grand merci pour toutes ces heures que vous m'avez accordées.

Ce travail de recherche doctorale et les résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient pu voir le jour sans le travail de toute une équipe. Mes chaleureux remerciements vont donc aux chercheurs, aux étudiants et maintenant amis, qui ont contribué directement à ce projet ou qui m'ont simplement accordé suffisamment de temps pour des discussions animées. Ainsi, je remercie les membres (et ex-membres) du groupe de recherche SLAM à Bordeaux : Arnaud Royon, Nicolas Marquestaut, Konstantin Mishchik, Nadezda Varkentina, Gauthier Papon, Patrick Mounaix, Jean-Paul Gillet, Bruno Bousquet, Inka Mannek-Hönninger, Alain Abou Khalil, Brice Mutelet, Allu Amarnath Reddy, Giuseppe Scurria, et Eugjang Lee. Ensuite, je remercie les membres (et ex-membres) du groupe de recherche de Réal Vallée au COPL : Feng Liang, Vincent Fortin, Jean-Philippe Bérubé, Mathieu Boivin, Souleymane Toubou Bah, Cheikhou Ba, Clément Frayssinous, David Hélie, Olivier Thibault-Maheu, et Adil Haboucha. Je remercie également vigoureusement les professeurs, chercheurs et étudiants chimistes très patients de l'équipe de Younès Messaddeq au COPL et de Thierry Cardinal à l'ICMCB pour toute l'aide précieuse apportée : Yannick Ledemi, Patricia Hee, Jean-Charles, Desmoulin, Sébastien Thomas, Alexia Corcoran, Noor Makria, Benjamin Gaufrès, Tea Skopak, et Maxime Rioux. Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à Vincent Rodriguez, Denis Boudreau, Simon Rainville et les doctorants Alexandre Grégoire et Ismaël Duchesne pour m'avoir permis d'utiliser leur matériel.

Bien évidemment, je tiens aussi à souligner l'immense contribution des techniciens qui m'ont fourni le soutien nécessaire au bon déroulement de ces projets de recherche : Marc D'Auteuil, Stéphane Gagnon, Steeve Morency,

Hugues Auger, Martin Blouin, Mario Martin, Fargues Alexandre, et Frédéric Adamietz. Je tiens également à remercier Diane Déziel pour sa réactivité et son professionnalisme.

Merci aussi aux organismes subventionnaires pour leur soutien financier généreux : l'Agence National de Recherche (ANR), la région Aquitaine, le centre d'excellence LAPHIA, la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI), le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), et le Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT).

De manière un peu plus personnelle, je tiens à remercier tous les copains qui m'ont fait rire et sourire, et sans qui ces trois ans de recherche en cotutelle auraient été beaucoup plus compliqués : Anne-Sophie, Anne-Pierre, Vincent(s), Fidjou, Delphine, Fanny, Émilie, Nadia, Magali, et tous ceux que j'oublie (ou que j'ai déjà cité tantôt...). Plus spécifiquement, Véronique et Marie-Eve, votre joie de vivre me surprendra toujours! Mille mercis pour cette amitié sans limites. Je n'omets pas la belle petite tribu de Caumia : Gyslène, Patrick, Antoine et Pierre qui m'ont adoptée et encouragée tout au long de mes études. Je remercie enfin ma famille et surtout mes parents pour leur soutien incroyable et leur aide financière essentielle. Enfin, merci à Maxime, sans qui mes angoisses auraient eu raison de moi. Tu es ma moitié.

Introduction générale

Les propriétés étonnantes issues de l'interaction entre les matériaux et les impulsions ultra-courtes ont suscité un grand intérêt pour l'industrie. Il y a déjà plus de quinze ans, les lasers femtosecondes, alors fraîchement sortis des laboratoires, débarquaient dans le secteur automobile dans le but de micro-usiner des buses d'injections dans les moteurs, diminuant notablement de la sorte le coût de la consommation Diesel. Aujourd'hui, cette technologie a atteint une maturité suffisante, alliant fiabilité et performance, afin d'être appliquée à de nombreux domaines de hautes technologies. Par exemple, le groupe de recherche d'Eric Mazur employa récemment le laser femtoseconde dans le but de nanotexturer la surface d'échantillons de silicium, prouvant ainsi l'hyperdopage optique sous gaz SF₆. Ce dopage, inhabituellement élevé dans des semi-conducteurs, a permis le développement de propriétés optoélectroniques remarquables, débouchant sur l'élaboration de dispositifs photovoltaïques extrêmement performants.

Concernant les matériaux diélectriques tels que le verre, de nouvelles applications industrielles voient aussi le jour grâce à la focalisation d'impulsions laser femtoseconde. Véritable scalpel optique, cette méthode autorise un procédé de fabrication en trois dimensions puisque le foyer optique peut franchir de larges épaisseurs pour travailler directement dans la masse des matériaux, sans altérer ni la surface ni le chemin optique traversé. À ce jour, le challenge à relever est la multi-fonctionnalisation 3D de matériaux vitreux pour la conception de microdispositifs optiques et photoniques tout-en-un.

Le but principal de ce projet de recherche est la conception de nouvelles briques photoniques au travers de la création et surtout de la caractérisation d'objets micro- voire nano-structurés par irradiation laser femtoseconde. Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'élaborer ces structures dans des verres originaux et exotiques. En particulier, les matrices vitreuses d'oxydes que nous avons synthétisées (gallophosphate, germano-gallate et borogermanate) autorisent de plus hauts indices de réfraction que les silicates et des introductions d'éléments photosensibles, comme des ions d'argent, en quantités relativement importantes. Cette forte solubilité des ions rend ces matériaux particulièrement attractifs pour la fabrication de matériaux composites métal/verre.

Une partie de ce mémoire traite de la cristallisation localisée en volume induite par interaction laser-verre. Plusieurs matrices vitreuses avec différents dopages en sel d'argent ont été étudiées pour comprendre les mécanismes de précipitation des nanoparticules d'argent. Ce travail démontre le lien entre la physicochimie de la matrice vitreuse et le caractère hors équilibre thermodynamique de l'interaction qui influence les conditions de nucléation et de croissance de ces nano-objets. Tous ces résultats sont confrontés à des modélisations de la réponse optique du plasmon de surface des nanoparticules métalliques. Une seconde partie aborde la question de l'interaction de surface de verres avec des impulsions ultra-courtes menant à l'auto organisation périodique de la matière structurée. Les différentes influences du dopage en ions photosensibles et des paramètres d'irradiations sont étudiées afin d'appuyer et conforter le modèle d'incubation pour la formation de nanoréseaux de surface. Cette étude a permis un contrôle de ces structures nanométriques périodiques pour de futures applications.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre de l'entente entre l'université de Bordeaux en France et l'université Laval au Canada. En particulier, ce projet de recherche est le fruit d'une forte collaboration mise en place entre le laboratoire du COPL, centre d'optique photonique et laser de Québec, le CELIA, centre des lasers intenses et applications à Bordeaux, et l'ICMCB, institut de la chimie de la matière condensée de Bordeaux. Ces deux derniers laboratoires de recherche, sont regroupés depuis peu sous la même enseigne, le LAPHIA qui est le centre d'excellence laser et photonique en Aquitaine. Cette thèse de doctorat s'inscrit dans la continuité des travaux résultant de l'inscription laser dans des verres photoluminescents, initialement développés par deux équipes partenaires : l'équipe « Shortpulses Lasers : Applications & Materials » dirigée par Lionel Canioni et l'équipe « Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes de Fluorures » dirigée par Thierry Cardinal. Cet axe de recherche et les aboutissements associés ont déjà permis la création d'une entreprise, ARGOLIGHT, qui développe et produit des lames de calibration pour les microscopes de fluorescence. La dynamique de collaboration entre toutes ces équipes de recherche en physique et en chimie, autant à Québec qu'à Bordeaux, est basée sur le fait que le domaine de l'interaction laser-matière est autant une science physique que chimique, englobant la photonique avec différentes techniques de structuration laser ainsi que les sciences des matériaux, et en particulier celle du verre. L'entente entre les laboratoires donne ainsi accès à un grand nombre de connaissances, d'équipements et de savoir-faire multidisciplinaire. Enfin, en aparté, notons qu'une collaboration avec l'ISM, institut des sciences moléculaires de Bordeaux, a permis la caractérisation de motifs de diffraction.

Le premier chapitre de cette thèse se décompose en deux parties. On présente en première partie quelques notions importantes de théorie relative aux matrices vitreuses, ainsi que certaines de leurs propriétés spécifiques. La seconde partie fait état des grands principes de l'interaction laser-verre dans le cas d'impulsions ultra-courtes ; notamment, on y retrouve le modèle de déposition d'énergie et les effets d'élévation en température au point de focalisation laser. Le deuxième chapitre propose une courte description des techniques expérimentales de caractérisation et de microscopie utilisées tout au long de l'étude.

Le troisième chapitre concerne la formation de nanoréseaux par irradiation laser en surface et en volume de matrices vitreuses d'oxydes. Il donne tout d'abord une vue d'ensemble des différentes théories retrouvées dans la littérature et plus précisément du modèle d'incubation développé par Liang *et al.* Ce dernier est ensuite adapté aux résultats obtenus lors de notre étude comparative de formation des nanoréseaux en surface de matrices de gallophosphate de sodium dopées ou non en sel d'argent.

Le quatrième chapitre concerne la précipitation de nanoparticules d'argent, par irradiation laser femtoseconde et traitement thermique en volume de matrices vitreuses d'oxydes. Dans un premier temps, on y retrouve une bibliographie complète sur le sujet, ainsi que le modèle de la réponse optique associée à la résonance plasmon de surface d'un ensemble de nanoparticules métalliques d'argent incluses au sein d'un verre. Nos résultats sur l'inclusion de nanoparticules dans des matrices de borogermanate et germano-gallate, toutes deux dopées en sel d'argent, sont présentés, exploités et modélisés.

I.	Eléments de théorie des verres et de l'interaction laser-verre	5
I. 1.	Introduction.....	5
I. 2.	Le verre.....	6
I. 2. 1)	Définitions	6
I. 2. 1. a)	La transition vitreuse.....	6
I. 2. 1. b)	Température de transition vitreuse.....	8
I. 2. 1. c)	Formation d'un réseau vitreux	9
I. 2. 2)	Quelques propriétés du verre.....	10
I. 2. 2. a)	Viscosité des verres	10
I. 2. 2. b)	Les propriétés optiques	12
I. 2. 3)	La fabrication des verres.....	14
I. 3.	Interaction laser-verre	16
I. 3. 1)	Description des phénomènes physiques	17
I. 3. 1. a)	Temps caractéristiques des différents processus	17
I. 3. 1. b)	Déposition d'énergie	18
I. 3. 1. a)	Effets des paramètres laser	20
I. 3. 2)	L'effet de cumul des impulsions	22
I. 3. 2. a)	Effet d'incubation.....	22
I. 3. 2. b)	Effet d'accumulation de chaleur	22
I. 3. 3. a)	Refroidissement local après interaction laser-matière	24
I. 4.	Conclusions	28
I. 5.	Bibliographie de chapitre.....	29

I. Éléments de théorie des verres et de l'interaction laser-verre

I. 1. Introduction

Le domaine de l'interaction laser-verre a déjà offert à l'industrie une multitude d'applications. Mais ceci n'est que le début. Les chercheurs du monde entier se dépassent un peu plus chaque jour afin d'inventer et de fabriquer de nouvelles fonctionnalités applicables dans des domaines très vastes comme la micro-optique, les télécommunications, la biophotonique, la quantique ou encore l'électronique. En termes de productions d'articles scientifiques, ce domaine de la recherche est aussi très fructueux, en partie puisqu'il oblige l'assimilation de nombreuses connaissances et l'utilisation de différents diagnostics de caractérisations. Toutes les perspectives de progrès technologiques associées à l'irradiation laser/matière reposent notamment sur la nécessité de comprendre la complexité des phénomènes ayant lieu lors de l'interaction d'une onde électromagnétique à la surface et/ou en volume d'une matrice vitreuse.

De ce fait, la première partie de ce chapitre introduit quelques éléments de la théorie du verre, à travers sa définition, ses propriétés et ses méthodes de fabrication¹.

La seconde partie présente l'interaction d'impulsions laser femtosecondes avec la matière à l'état solide, principalement amorphe. Celle-ci dépendant fortement de la nature et des propriétés de chaque matériau, on se concentre en effet sur les éléments de théorie impliquant les matériaux vitreux à base d'oxydes uniquement, exposant ainsi une compréhension des différents processus physiques impliqués et les temps caractéristiques associés aux phénomènes suivant l'interaction laser/verre.

¹ La première partie de ce chapitre concernant les éléments de la théorie du verre est inspiré du cours du professeur Younès Messaddeq donné à l'Université Laval, à Québec [5].

I. 2. Le verre

I. 2. 1) Définitions

L'état vitreux est une des grandes énigmes de la physique [1, 2]. Au premier abord, le bon sens voudrait qu'un échantillon de verre soit catégorisé comme état solide de la matière. Pourtant, en considérant l'organisation atomique de la structure du verre, celle-ci correspond davantage à l'agencement désordonné des atomes dans un état liquide [Figure 1. 1 (b)] que celui retrouvé dans un solide cristallin [Figure 1. 1 (a)]. Le verre est donc communément décrit comme un liquide figé dans un état métastable.

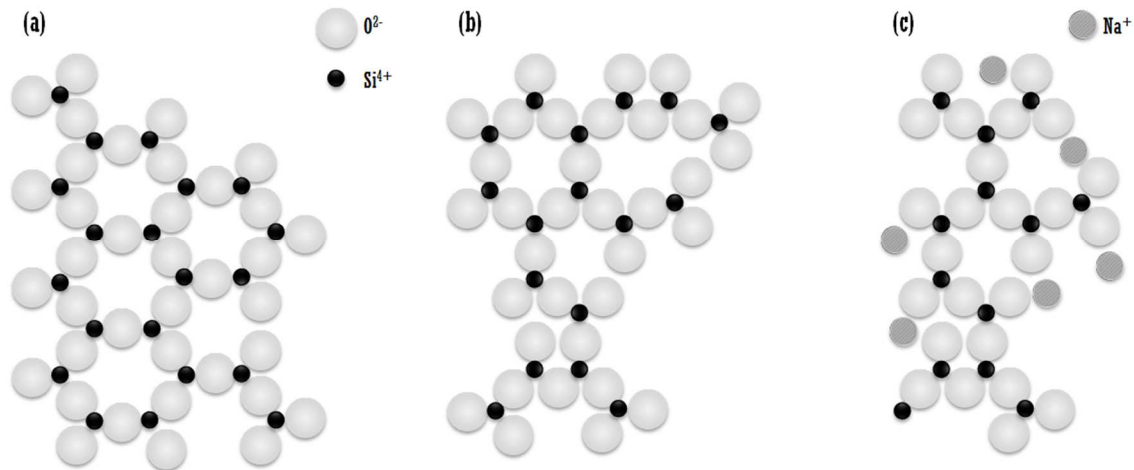


Figure 1. 1. Représentation de la structure d'un oxyde formateur (SiO_2) (a) à l'état cristallin et (b, c) à l'état vitreux sans et avec l'ajout d'un oxyde modificateur (Na_2O) d'après [6].

Plusieurs formulations ont été élaborées, dans le but de déterminer la nature exacte de l'état vitreux. En 1996, P.K. Gupta rapporte dans un article [3] les différentes définitions d'entre autres A.K. Varshneya et J.E. Shelby. Celles-ci toujours utilisées, se trouvent insatisfaisantes ou trop limitatives. La définition la plus juste, et que l'on retiendra ici, appartient à J. Zarzycki [3, 4] :

« Un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspond à l'état vitreux. »

Aujourd'hui, un grand nombre de solides non cristallins est regroupé sous le nom de verre. Ceux-ci peuvent être organiques ou minéraux. Dans cette dernière catégorie, on retrouve les verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures ou encore les verres métalliques. Tout au long de ce manuscrit de thèse, nous nous limitons au cas des verres d'oxydes.

I. 2. 1. a) La transition vitreuse

La transition vitreuse, mentionnée dans la définition de Zarzycki, est un phénomène caractéristique des verres, qui peut être très bien représentée par la variation du volume spécifique V d'un système en fonction de la température [Figure 1. 2 (a)]. Considérons un liquide porté à une très haute température : lors de son refroidissement, celui-ci subit une contraction continue linéaire jusqu'à une température de fusion notée T_f . À ce point, le liquide en fusion

peut cristalliser, ou passer dans un état de liquide surfondu. Le phénomène de cristallisation se reconnaît par la discontinuité de $V(T)$, traduisant une contraction brutale du matériau qui subit une transition de phase du premier ordre, de type liquide-solide. Dans le cas de la formation d'un verre, la variation du volume spécifique ne présente pas de discontinuité. Le liquide surfondu se contracte de manière continue et linéaire, en conservant un coefficient d'expansion thermique similaire à celui du mélange en fusion.

On introduit maintenant la notion d'entropie, permettant de quantifier le désordre d'un système. La Figure 1. 1 (a) et la Figure 1. 1 (b) représentent de façon simplifiée cette grandeur. En effet, les éléments constituant le solide cristallin sont parfaitement rangés alors que dans le cas du verre équivalent, l'ordre à longue distance est perdu. Ceci induit une entropie du verre S_g , plus grande que celle du cristal S_χ associé à la composition de ce même verre : $S_g > S_\chi$. On définit ainsi l'excès d'entropie ΔS , comme la différence entre ces deux entropies : $\Delta S = S_g - S_\chi$. Ce paramètre est fondamental à la caractérisation de la transition vitreuse. L'évolution de ΔS en fonction de la température est schématisée en Figure 1. 2 (b). Dans le cas de la formation d'un verre, à la température de fusion T_f , le système est un liquide surfondu, et l'excès d'entropie ΔS_f est égal au rapport de sa chaleur latente L_f sur T_f . En diminuant la température, l'excès d'entropie se réduit avec le volume spécifique du système [Figure 1. 2 (a)]. La viscosité du milieu augmente alors et, au sein d'un intervalle de température donnée, le liquide est gelé dans une configuration spécifique. Ce moment est qualifié de transition vitreuse. L'intervalle de températures associé à cette transition est appelé température de transition vitreuse. Il dépend de nombreux facteurs tels que le type de liaisons considérées, la structure moléculaire du système, sa masse molaire ou encore sa vitesse de refroidissement v .

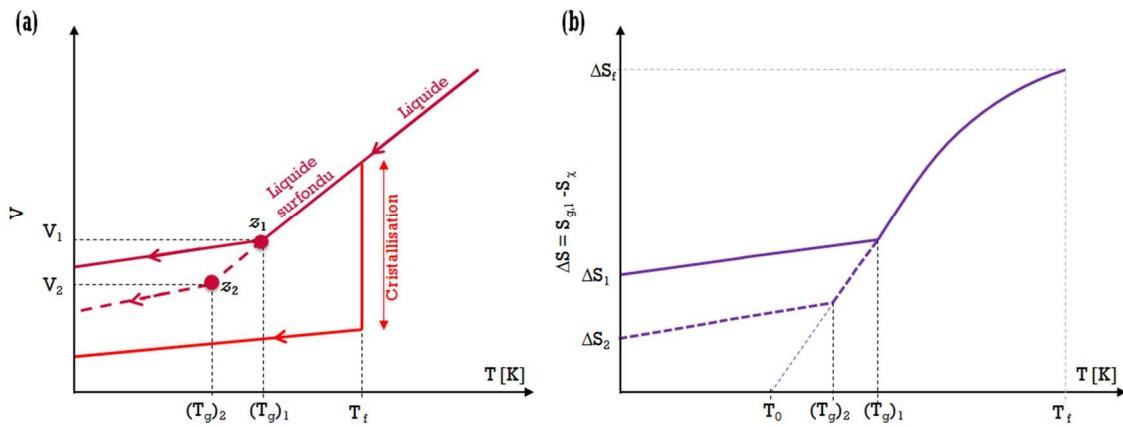


Figure 1. 2. (a) Schématisation de la diminution du volume spécifique V d'un liquide avec la température T , ayant subi soit une transformation liquide-cristal (ligne orange) à la température de cristallisation T_χ , soit la formation d'un verre à la température de transition vitreuse T_g , cette température n'étant pas unique, comme illustré [5]. (b) Représentation de l'évolution de l'excès entropie d'un système liquide-verre [4]. Les indices 1 et 2 se réfèrent à deux vitesses de refroidissement v différentes, définies par $v_1 > v_2$.

Le paramètre $z_i (V_i, (T_g)_i)$, apparaissant en Figure 1. 2 (a), est défini au moment même de la formation vitreuse, et constitue le degré d'ordre du système [4]. Il est directement relié à la vitesse de refroidissement, c'est-à-dire d'une part au temps mis en jeu pour minimiser le volume du système V_i , et d'autre part, à la température fictive fixée lors

de sa solidification (T_g)_i. La température fictive est celle que l'expérimentateur cherche idéalement à déterminer, lorsqu'il mesure la température de transition vitreuse T_g . La température T_o , notée en Figure 1. 2 (b), est la température minimale que peut prendre la température fictive. Elle est en réalité impossible à atteindre d'un point de vue expérimental (Paradoxe de Kauzmann [4, 5]).

Une fois passée la transition vitreuse, la température du système diminue encore. Le liquide est à ce stade figé dans un état métastable, et il tente alors péniblement de réduire le désordre de configuration établi lors de la formation vitreuse [Figure 1. 2 (b)]. À température ambiante, le verre est cinétiquement stable, toutefois il ne l'est pas d'un point de vue thermodynamique. En effet, la formation vitreuse n'est pas une transition de phase de 1^{er} ou 2^{ème} ordre en termes de changement de phase, contrairement au cas de la formation d'un cristal, au cours de laquelle la matière subit une transition de phase liquide-solide.

Sur le graphique en Figure 1. 2 (a), les deux degrés d'ordre z_1 et z_2 sont associés à la formation de deux échantillons de composition identique, mais générés selon des vitesses de refroidissement distinctes. Un refroidissement plus lent, ici v_2 , minimisera plus l'excès d'entropie [Figure 1. 2 (b)] et le volume spécifique du système [Figure 1. 2 (a)]. Ces échantillons auront donc des densités légèrement différentes et des propriétés induites distinctes, telles que l'indice de réfraction par exemple.

I. 2. 1. b) Température de transition vitreuse

La détermination de la température fictive d'un état vitreux permettrait en théorie d'accéder au degré configurationnel d'un échantillon de verre. Cependant, d'un point de vue expérimental et afin de mesurer la température de transition vitreuse T_g , l'échantillon est réchauffé à une vitesse v_R . Supposons que sa vitesse de refroidissement initiale v soit inférieure à cette vitesse de recuit. L'échantillon possède alors une énergie moins importante que supposée, tel que v_R « retarde son changement d'état vitreux vers l'état viscoélastique pour ensuite rejoindre la courbe d'équilibre du volume spécifique associé à notre composition. Inversement, si la vitesse de refroidissement initiale v soit supérieure à la vitesse v_R , l'échantillon possède alors une énergie plus importante que celle supposée, tel qu'une vitesse de recuit plus lente permet d'évacuer son excès d'entropie afin de rejoindre la courbe d'équilibre du volume spécifique à une température plus basse.

En somme, il n'est pas possible de caractériser la structure d'un matériau sans la modifier. La mesure exacte de la température de transition vitreuse T_g est, de ce fait, très difficile expérimentalement, et se trouve complètement dépendante de toute l'histoire thermique de l'échantillon de verre.

Cependant, l'intervalle T_g peut être approché commodément à travers la quantification de nombreuses propriétés physiques et thermiques qui varient de façon notable autour de cette température. La méthode la plus couramment employée est la calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC *Differential Scanning Calorimetry* en anglais. Celle-ci permet une analyse thermique d'un verre, à travers la quantification de la modulation du flux de chaleur lorsque l'échantillon est soumis à une variation de température programmée en fonction du temps. En utilisant cette technique, on sonde en réalité empiriquement la capacité calorifique, notée C_p , du système qui est une fonction intrinsèque de la matière, en lien direct avec son histoire thermique.

La capacité calorifique d'un corps quantifie l'apport d'énergie qu'il faut lui apporter pour augmenter sa température d'un degré Kelvin. La Figure 1. 3 schématise cette grandeur $C_p(T)$, de façon théorique, pour un échantillon de verre en fonction de l'augmentation de la température. Le premier saut de la capacité calorifique ΔC_p positionne la température de transition vitreuse expérimentale. De plus, les mesures de DSC, permettent d'évaluer les autres caractéristiques thermiques spécifiques d'une matrice vitreuse. On retrouve ainsi la température de cristallisation T_x , qui correspond au début de cristallisation du matériau vitreux généré lors de l'augmentation de la température de l'échantillon, et la température de fusion T_f , qui correspond ici à la fusion des cristaux formés lors de la mesure DSC.

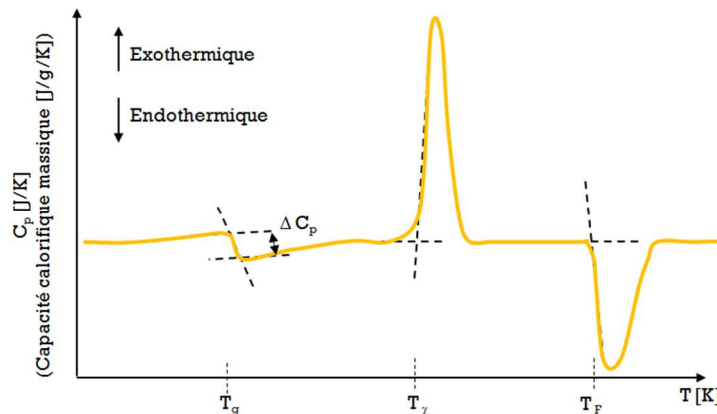


Figure 1. 3. Thermogramme théorique de capacité calorifique C_p d'un échantillon de verre [5, 7].

L'évolution de la capacité calorifique, dans l'intervalle T_g , dépend énormément du type de liaisons chimiques qui constitue le matériau testé. Par exemple, en Figure 1. 3, le saut de la capacité calorifique ΔC_p à T_g est assez faible sur graphique, et c'est le cas expérimental que l'on retrouve pour des verres de SiO_2 . En effet, dans les verres de silice, la transition vitreuse est imperceptible puisque les liaisons de la matrice sont covalentes, c'est-à-dire très fortes et directionnelles. Ainsi, la capacité calorifique dépend grandement du degré de liberté entre les atomes dans leur environnement. Un verre de silice pure requiert ainsi moins d'énergie pour réorganiser l'état de matière et diminuer son excès initial d'entropie en quittant l'état vitreux métastable.

Si les atomes d'une matrice vitreuse présentent plus de degrés de liberté, alors le saut ΔC_p positionné au niveau de la température de transition sera très grand. C'est le cas par exemple des verres de chalcogénures, composés en partie de liaisons de Vanderwalls, ou des verres formés de liaisons plus ioniques, donc moins directionnelles ou non orientées.

I. 2. 1. c) Formation d'un réseau vitreux

Les discussions précédentes montrent en partie que tout liquide peut former un verre en théorie, et que la formation ou non d'une transition vitreuse semble être seulement une question de cinétique en lien avec l'histoire thermique du matériau.

Cependant, dans la réalité du laboratoire de fabrication des verres d'oxydes en particulier, plusieurs critères de formation d'un réseau vitreux ont été formulés depuis à peu près un siècle. Ceux-ci s'avèrent plus ou moins exacts

en fonction du système et du type de la matrice vitreuse considérée. Pour plus de détails, le lecteur intéressé peut se rapporter aux documents en références [8, 9, 10, 11, 12], et plus spécialement aux travaux de Zachariassen [13], qui a établi trois classes d'oxydes intervenants dans la composition d'un verre : les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires.

Tout d'abord, on appelle formateurs, les éléments capables de former facilement et à eux seuls un verre. L'exemple le plus commun est celui de la silice SiO_2 [Figure 1. 1 (b)], présent abondamment dans la nature sous forme de sable. D'autres oxydes peuvent aussi être mentionnés : B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 et V_2O_5 . Néanmoins, les matrices vitreuses réalisées uniquement à base de formateurs ont habituellement une température de fusion T_f très élevée. Afin de faciliter la trempe du verre, on ajoute à la synthèse, des oxydes modificateurs, permettant la diminution de T_f à travers la dépolymérisation² du réseau. Les oxydes modificateurs sont en général alcalins et alcalino-terreux. Encore une fois, l'exemple le plus commun est celui de l'oxyde de sodium Na_2O contenu dans la silice [Figure 1. 1 (c)]. Enfin, on qualifie d'intermédiaires, les oxydes capables d'endosser le rôle de formateurs ou de modificateurs en fonction de la composition du réseau, ne formant pourtant pas à eux seuls un verre : Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 et Ga_2O_3 .

I. 2. 2) Quelques propriétés du verre

De nos jours, le verre est présent partout dans notre quotidien, des fenêtres des habitations, aux écrans tactiles des téléphones portables, les fibres optiques dans les réseaux de télécommunications, en passant par les verres des ampoules de nos lampes ou les lentilles des microscopes des chercheurs. Tout ceci est bien évidemment le résultat de l'exploitation des propriétés innombrables de cette matière synthétique, générant des applications en constante évolution.

Dans la plupart des applications associées aux verres, leurs propriétés mécaniques sont cruciales, en particulier leur résistance mécanique. Par exemple, celle-ci est capitale dans le cas des fibres optiques, lors de leur positionnement, mais aussi en termes de vieillissement du matériau. Cependant, on ne présentera pas dans cette partie les détails concernant les propriétés mécaniques des verres. De même, leurs propriétés thermiques très intéressantes qui englobent l'ensemble des caractéristiques qui jouent un rôle prépondérant dans le transfert de chaleur, de la conductibilité thermique à la diffusion ionique par exemple, ne seront pas traitées. Toutefois, le lecteur peut se référer à l'ouvrage en référence [6], pour plus de détails.

Part ailleurs, bien qu'il soit possible de modifier n'importe quelle propriété caractéristique d'un type de verre en changeant sa composition, nous exposerons de façon très générale dans cette partie, les principales propriétés du verre, selon un bref examen de la viscosité des verres et leurs propriétés optiques et thermiques.

I. 2. 2. a) Viscosité des verres

² La dépolymérisation est la transformation des oxygènes « pontants », c'est-à-dire liés à deux cations (exemple : Si^{4+}), en oxygènes « non-pontants », ou en modifiant la coordination des cations des oxydes formateurs du réseau vitreux [7].

Dans la partie précédente, nous avons déjà mentionné que la viscosité d'un système participe activement à la formation du verre. De façon générale, la viscosité, notée η , du mélange aux états de liquide et liquide surfondu [Figure 1. 2 (a)] augmente avec la diminution de la température.

Les résultats expérimentaux en Figure 1. 4, présentent la variation de cette viscosité selon la température normalisée du système en fonction de sa température de transition vitreuse, c'est-à-dire T_g/T . On remarque que la forme de courbes représentées peut varier de façon importante pour différentes matrices vitreuses. Ceci traduit le concept de fragilité des verres, introduit par d'Angell *et al.* [14], qui différencie les verres « forts » des verres « fragiles ». Cette distinction a pour origine la force des liaisons chimiques constituant le verre. Celles-ci sont très fortes dans la silice (SiO_2) avec ses liaisons covalentes bien orientées, et relativement faibles dans les verres ioniques par exemple.

Malgré ces distinctions, quel que soit le type de verre, certaines grandeurs typiques peuvent être établies et associées à des températures caractéristiques [Figure 1. 4]. Tout d'abord, la viscosité d'un verre à sa température de transition vitreuse T_g est de l'ordre de $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, alors que la viscosité à la température de fusion T_f , est environ de $10^1 - 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, traduisant bien évidemment le caractère fluide du mélange.

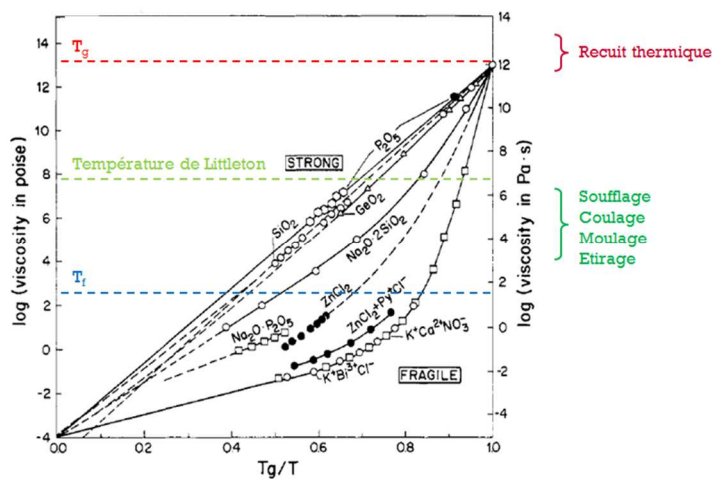


Figure 1. 4. Évolution de la viscosité typique d'un verre en fonction de sa température, et quelques températures caractéristiques [5, 14].

Entre ces deux grandeurs apparaît la zone de travail qui correspond à une plage de température équivalente à une viscosité comprise entre $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et environ $10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Au sein de cette zone, le verre fondu peut être manipulé par soufflage, moulage ou encore laminage, afin de lui donner une forme déterminée. Par définition, on qualifie de « long » un verre possédant une plage de travail étendue, et c'est le cas de la plupart des compositions industrielles tels que les verres de silice. À l'inverse, on qualifie de « court » un verre possédant une forte variation de cet intervalle de viscosité sur une très étroite plage de température. Dans cette zone de travail en température, la viscosité η est la propriété la plus importante, industriellement parlant, pour la mise en forme d'objets en verre. On mentionnera par ailleurs la température à laquelle le verre commence à se déformer sous son propre poids, qui correspond au point de ramollissement du verre pour une viscosité $\eta = 10^{6,6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Cette température est aussi appelée température de Littleton et se détermine par le test d'allongement de l'échantillon lors de la fabrication des fibres de verre par tirage.

D'autre part, l'étape de fabrication d'un verre selon un refroidissement trop rapide engendre éventuellement des contraintes mécaniques résiduelles au sein de l'échantillon. Un recuit du verre, dans un second temps après la coulée du verre aura donc pour objectif de relaxer ces contraintes. La température pour laquelle le stress est sensiblement soulagé en quelques minutes est définie pour une viscosité $\eta \approx 10^{12} - 10^{12,4} Pa.s$, et celle pour laquelle le stress est sensiblement soulagé en quelques heures, est défini pour une viscosité de l'ordre de $10^{13,5} Pa.s$, ce qui est plus communément référé par le point de tension, ou *strain point* en anglais. Le verre est principalement considéré comme un solide élastique pour toute température inférieure à ce point ($T < T_{strain}$). Dans cette gamme, il ne peut donc pas y avoir de réarrangements structuraux importants ni d'écoulement.

1. 2. 2. b) Les propriétés optiques

La transparence d'un verre à l'œil nu, est vraisemblablement la caractéristique la plus notable dans la vie de tous les jours. Cependant, ces propriétés optiques linéaires, et non linéaires aussi, ne se limitent pas à cela et font des matrices vitreuses, des outils exceptionnels dans les domaines de l'optique et photonique notamment.

o Optique linéaire et fenêtre de transparence

La capacité de transmettre les ondes électromagnétiques permet de caractériser l'ouverture de la fenêtre de transparence. Heureusement, dans le cas des verres, celle-ci ne se limite pas au spectre visible bornant la vision de l'homme.

En effet, un échantillon de verre peut transmettre des ondes électromagnétiques allant de l'ultra-violet à l'infrarouge. L'ouverture de cette fenêtre dépend des éléments composant le verre et de leur nature. De façon générale, une onde peut subir des interactions linéaires avant d'être transmise ou non à travers l'échantillon. D'une part, l'onde peut être diffusée, réfléchié ou réfractée. Par exemple, à chaque rencontre d'interface air/verre ou verre/air lors de la traversée de l'onde, les phénomènes de réflexion et de réfraction sont régis par les indices de réfraction des deux milieux mis en jeu. Dans le cas d'une onde à incidence normale, on retrouve la réflexion de Fresnel [Chap. **IV. 2. 2. a)** de l'ordre de 4% pour un verre d'indice de $n = 1.5$, par rapport l'intensité lumineuse initiale, tel que pour les verres de silice.

D'autre part, l'onde électromagnétique peut être absorbée. En particulier, pour la région infrarouge du spectre, l'absorption est due aux groupes moléculaires, puisque la fréquence de l'onde considérée est alors voisine de la fréquence propre vibrationnelle ν des liaisons moléculaires. Celles-ci sont évaluées selon la relation suivante :

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad [1. 1]$$

Les liaisons sont ici considérées comme deux sphères de masses réduites³ μ , reliées par un ressort de constante de rappel κ . La Figure **1. 5 (b)** présente un exemple de front d'absorption à $5,90 \mu m$ pour un verre d'oxydes, de type de gallophosphate de sodium.

³ La masse réduite d'une liaison moléculaire est décrite selon la masse m_c du cation et celle de l'oxygène m_o :

D'autres types de verres sont capables de repousser ce front de coupures à de plus hautes longueurs d'onde. Pour cela, il faut jouer sur la fréquence des vibrations des groupes moléculaires en remplaçant par exemple l'oxyde par des éléments plus lourds, tels que le soufre S ou le sélénium Se, ce qui se produit pour les verres de chalcogénures.

Dans la région UV du spectre, l'absorption est due aux transitions électroniques. Les verres d'oxydes contiennent très peu d'électrons libres, ces derniers ne peuvent donc pas osciller à n'importe quelle fréquence. Le front de coupure Figure 1. 5 (a) est donc en grande partie défini par l'énergie entre les bandes de valence et de conduction du réseau vitreux. L'effet de la coloration optique des verres est en partie traité à la section IV. 2. 2. a) de ce mémoire.

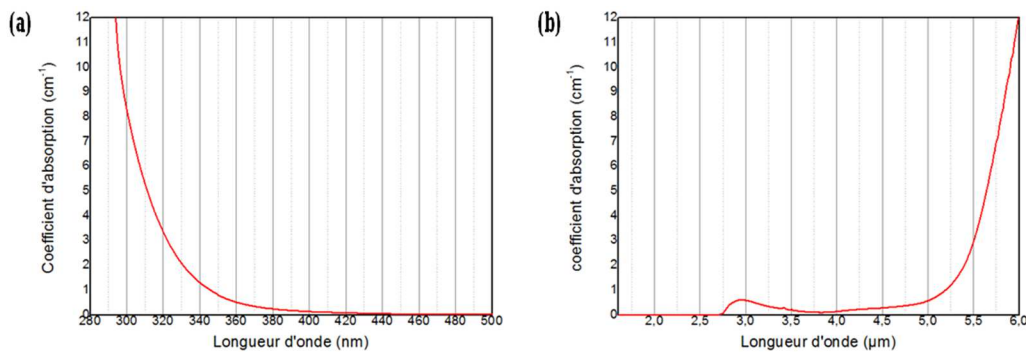


Figure 1. 5. Exemple d'ouverture d'une fenêtre de transmission pour un système de verre d'oxydes, le système germano-gallate de sodium (résultat de thèse de Patricia Hée [7]). (a) L'absorbance aux basses longueurs d'onde est due aux transitions électroniques, alors que (b) celle aux plus hautes longueurs d'onde est reliée aux vibrations moléculaires. Le pic autour de 2,9 μm est attribué à l'absorption résiduelle des bandes hydroxyles⁴.

- Optique non linéaire

Soit une onde électromagnétique, se propageant dans un milieu diélectrique amorphe de susceptibilité linéaire notée $\chi^{(1)}$, considérée comme une grandeur scalaire dans un tel milieu statistiquement isotrope. La densité de polarisation \vec{P} du milieu est alors reliée au champ électrique excitateur \vec{E} de l'onde incidente selon [1. 2], avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)}. \vec{E} \quad [1. 2]$$

L'approximation linéaire de \vec{P} en fonction du champ électrique est excellente dans le cas d'un rayonnement de faible amplitude, tel que celui émis par des sources optiques classiques. L'invention du premier laser, en 1960 par T. Maiman, a permis la génération d'ondes électromagnétiques d'intensité suffisamment intense pour démontrer les effets de non-linéarité ayant lieu lors de l'interaction lumière-matière. La possibilité de ces effets avait été envisagée

$$\mu = \frac{m_c \times m_o}{m_c + m_o}$$

⁴ Bandes associées aux entités OH.

dans les années 1920 par P. Dirac et M. Goeppert-Mayer, mais c'est à partir de 1962 qu'une grande partie de la théorie de l'optique non linéaire, alors nouvelle discipline dans le domaine de la physique, est mise en place. En somme, l'optique non linéaire regroupe l'ensemble des effets qui s'écartent du régime linéaire de la réponse d'un milieu matériel, cette dernière étant admise et suffisante lors d'interactions à faible intensité telles que dans la vie quotidienne.

Afin de décrire un milieu non linéaire, on pose l'hypothèse de faibles perturbations exprimant de faibles non-linéarités. La densité de polarisation \vec{P} s'écrit comme un développement de Taylor, correspond au développement limité aux ordres successifs en série de puissances du champ électrique \vec{E} , selon l'équation simplifiée :

$$P = \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E.E + \chi^{(3)}E.E.E + \dots \} = P_L + P_{NL} \quad [1. 3]$$

On pose ainsi $P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)}E$, la polarisation linéaire classique décrite en équation [4. 2] et P_{NL} la polarisation non linéaire qui fait intervenir les tenseurs polaires de rang (n+1) des susceptibilités diélectriques $\chi^{(n)}$ d'ordre n, du matériau considéré.

Dans les milieux isotropes et centrosymétriques, comme les matrices vitreuses, il apparaît en tout point une symétrie locale d'inversion permettant d'éliminer les susceptibilités d'ordres pairs. On peut donc dans l'équation [1. 3] supprimer la non-linéarité de second ordre $\chi^{(2)} = 0$. On ne considère donc ici que la non-linéarité d'ordre 3, puisqu'il n'est pas utile, usuellement, de poursuivre le développement aux ordres supérieurs. En considérant un champ électrique oscillant $E = E_0 \cdot \cos(\omega t)$, la polarisation non linéaire se simplifie par la formule suivante :

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \times \left[\frac{3}{4} \cdot \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cdot \cos(3 \times \omega t) \right] \quad [1. 4]$$

Il apparaît ainsi deux contributions ; l'une oscille à la fréquence du champ électrique ω , à l'origine de l'effet Kerr optique et donnant lieu par exemple à des effets d'autofocalisation laser (via la partie réelle de $\chi^{(3)}$) ou d'absorption à deux photons (via la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$). L'autre contribution oscille à la fréquence triple 3ω , à l'origine de l'effet de conservation de fréquence paramétrique telle que la génération de troisième harmonique.

La susceptibilité non linéaire d'ordre 3 peut être retrouvée expérimentalement à travers la mesure de l'indice de réfraction linéaire et non linéaire du matériau, en fonction de l'intensité de l'onde électromagnétique incidente laser. Pour plus de détails sur le sujet, le lecteur intéressé peut se rapporter aux livres en références [16, 17, 18].

I. 2. 3) La fabrication des verres

L'homme fabrique des verres depuis plus de 5000 ans. Certes, ils n'avaient pas les mêmes propriétés que l'on lui connaît aujourd'hui, cependant leur élaboration reste dans le principe identique. La synthèse des verres regroupe toutes les opérations permettant d'obtenir un mélange vitrifiable de matières premières transformées en un liquide homogène de viscosité adéquate pour être ensuite mis en forme. Les différentes techniques [6] varient énormément en fonction du type de verre considéré, de sa composition, la structure attendue et de l'application qui en résulte.

Ne pouvant pas présenter l'ensemble de ces techniques, cette partie se concentre sur deux méthodes en particulier : le procédé industriel de verre dit « flotté », ou *float* en anglais, permettant la fabrication de verres que l'on retrouve dans la vie courante de silice et la méthode de fusion/trempe que l'on retrouve particulièrement dans les laboratoires de recherche, idéale pour la préparation de compositions nouvelles et exotiques en petite quantité.

- Technique industrielle

La Figure 1. 6 illustre le procédé industriel de fabrication de verres plats. Premièrement, le mélange vitrifiable est synthétisé, après contrôle des matières premières qui comprennent du sable, du carbonate de soude, du calcaire et de la dolomie. Ces éléments se retrouvent en abondance sous leur état naturel dans la nature. La plupart du temps, on y ajoute du verre recyclé, permettant de réduire en partie la consommation d'énergie du four alors chauffé à une température supérieure à 1500°C.

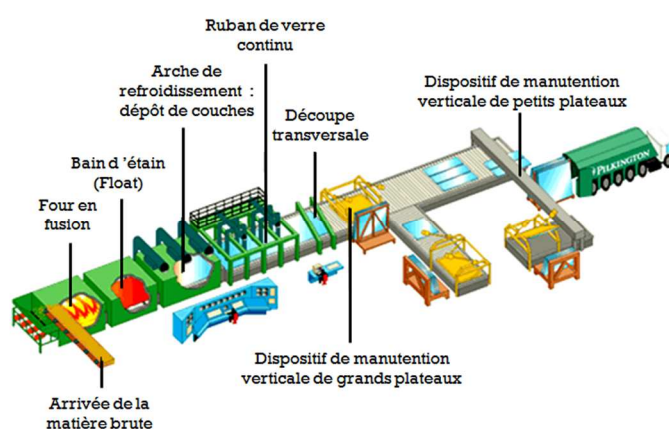


Figure 1. 6. Schématisation d'une ligne de fabrication de verre *Float*. [19]

Le liquide en fusion s'écoule ensuite du four vers un bain d'étain fondu à une température à 1100°C. Le liquide flotte alors à la surface parfaitement lisse et plane de ce métal, lui permettant de reposer à plat. Lors de cette étape, le verre avance sur le bain selon la ligne de fabrication [Figure 1. 6] et il est alors refroidi à une température de 600°C. En raison de cette méthode de flottage, les deux surfaces de la plaque de verre formé sont parallèles, d'épaisseur de l'ordre de quelques millimètres, contrôlée par l'entremise de la vitesse de déroulement du liquide surfondu sur le bain d'étain. Ceci assure la planéité de la plaque vitreuse, ainsi que la qualité optique des surfaces, polies au feu.

Enfin, le verre passe sur des rouleaux chauffés, jouant le rôle de recuit thermique afin de diminuer les contraintes de la matrice vitreuse, qui sera ensuite découpée.

- Méthode en laboratoire

Les verres en laboratoire sont fabriqués grâce à la technique traditionnelle de fusion-trempe. Cela commence tout d'abord par la pesée précise de réactifs en poudres quasi pures. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des compositions dites originales à base d'oxydes de gallium, phosphate, sodium et argent [Chap. 0], et aussi d'oxydes de bore, lanthane ou germanium [Chap. IV].

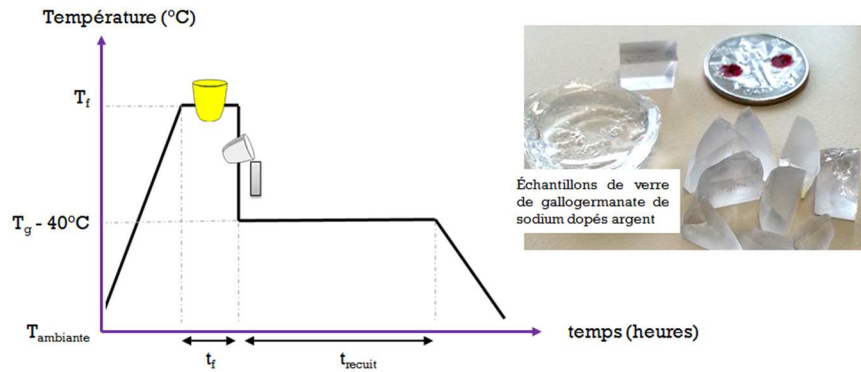


Figure 1. 7. Schématisation de la procédure d'obtention du verre par méthode conventionnelle fusion-trempe [19] et photographie d'échantillons de verre de gallogermanate de sodium dopés argent, avant et après découpe, fabriqués avec P. Hée au laboratoire de chimie du COPL à Québec. (Pièce de monnaie de \$0.25 comme étalon de dimension.)

Une fois pesée, la quantité de poudre est introduite dans un creuset en platine, puis délicatement mélangée. Le creuset est ensuite placé dans un four à une température T_f , afin de conduire le mélange vitrifiable à un liquide en fusion. Les temps t_f et la température dépend évidemment du verre que l'on veut fabriquer [Figure 1. 7]

La trempe consiste à refroidir rapidement le liquide afin d'outrepasser l'étape de cristallisation. Le liquide surfondu est alors coulé dans un moule en acier inoxydable, usuellement préchauffé à 40°C en dessous de la température de transition vitreuse. Le verre formé est tout de suite placé dans un autre four pour le recuit pendant le temps nécessaire à la relaxation des contraintes dans l'échantillon.

Dès que le four de recuit a atteint la température ambiante, les échantillons de verre peuvent être alors découpés, puis polis afin d'obtenir la mise en forme nécessaire à leur caractérisation et leur étude par irradiation laser.

Il est à noter que la coulée s'effectue de manière manuelle. Les vitesses de refroidissement du liquide surfondu ne sont donc pas automatiquement les mêmes entre deux lots de même composition, fabriqués à deux moments distincts et/ou par des personnes différentes. Cela peut varier de façon parfois notable les propriétés de ces verres.

I. 3. Interaction laser-verre

Une onde laser est un rayonnement cohérent produit par une cavité (ou résonateur optique) constituée principalement d'un milieu amplificateur, d'un système de pompage et d'un couplage de sortie, tel qu'un miroir semi-réfléchissant par exemple. Les longueurs d'onde associées aux rayonnements électromagnétiques produits par un laser, se situent dans le domaine spectral de l'infrarouge (IR), du visible et de l'ultraviolet (UV). Il existe un très grand nombre de lasers différents qui peuvent être en partie classés selon la nature de leur milieu actif.

Une onde laser est décrite par sa longueur d'onde centrale, sa largeur spectrale, son intensité, sa directionnalité, sa polarisation, son énergie et son régime temporel de fonctionnement. Ce dernier peut être qualifié de continu, lorsque l'intensité du rayonnement produit est invariante en fonction du temps. Le schéma en Figure 1. 8 (a) représente la répartition temporelle constante de la puissance moyenne de l'onde.

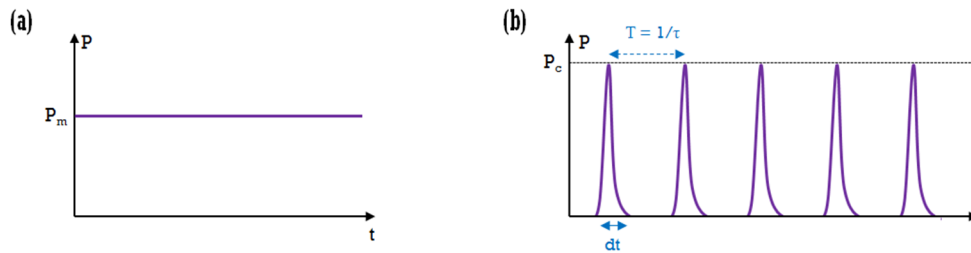


Figure 1. 8. Profils temporels de la puissance instantanée d'un laser (a) continu et (b) impulsionnel, inspirés de [21].

Le régime de fonctionnement d'un laser est dit impulsionnel, lorsque l'intensité du rayonnement produit est découpée en différents pics, ou impulsions, équivalents en fonction du temps [Figure 1. 8 (b)]. Dans ce cas, l'onde possède un taux de répétition $\tau = 1/T$ associé à la génération des ces impulsions, de largeur dt et séparées d'une période T . En particulier, un laser femtoseconde produit des impulsions ultra-courtes, telles que dt peut être de l'ordre de quelques femtosecondes, c'est-à-dire $1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$, à quelques centaines de femtosecondes. Le lecteur plus intéressé à comprendre la génération de telles impulsions laser se référera à l'ouvrage phare de Siegman [20].

Tout au long de ce manuscrit de thèse, nous nous intéressons aux impulsions femtoseconde. Celles-ci seront produites soit par un laser dit à bas taux de répétition $\tau = 1\text{ kHz}$ [voir Chap. 0], soit par un laser à haut taux de répétition $\tau = 250\text{ kHz}$ [voir Chap. IV].

I. 3. 1) Description des phénomènes physiques

Le domaine de l'interaction d'impulsions laser femtosecondes avec des matériaux diélectriques est devenu un champ d'études de la recherche largement répandu ces quinze dernières années. La compréhension des processus physiques impliqués et les temps caractéristiques associés sont d'une importance particulière. Tout ceci dépend fortement des propriétés de chaque matériau étudié, du régime d'irradiation utilisé, ainsi que des différents paramètres laser.

I. 3. 1. a) Temps caractéristiques des différents processus

Bien que tout ne soit pas encore compris, les phénomènes physiques, décrits par le chronogramme en Figure 1. 9, sont largement admis par la communauté scientifique [22, 23]. Ce schéma décrit le déroulement des événements impliqués lors de l'interaction d'une impulsion femtoseconde unique de forte fluence au sein d'un matériau. Les phénomènes physiques impliqués peuvent se résumer en trois grandes étapes, à travers premièrement l'excitation de porteurs de charges libres, puis leur relaxation et enfin la production des modifications permanentes.

L'onde lumineuse est tout d'abord absorbée [partie I. 3. 1. b)] de manière pratiquement instantanée, propulsant les électrons de la bande valence vers la bande de conduction du matériau diélectrique. Puis, ces électrons se thermalisent après une centaine de femtosecondes [Figure 1. 9], et se refroidissent la picoseconde suivante en transférant leur énergie à la matrice vitreuse environnante. La diffusion thermique au sein du matériau a lieu après 10 picosecondes. Enfin, si l'énergie thermique est suffisante, le verre peut localement fondre au bout de 100 picosecondes, modifiant de surcroît l'histoire thermique de la matrice au niveau de l'irradiation laser. Passée la

nanoseconde, le verre se solidifie à nouveau induisant bien évidemment des modifications structurales, observables par exemple à travers la variation de l'indice de réfraction du verre. L'apport d'une énergie trop importante peut générer une onde de choc, avec apparition, ou non, de trous au niveau de la structuration [24].

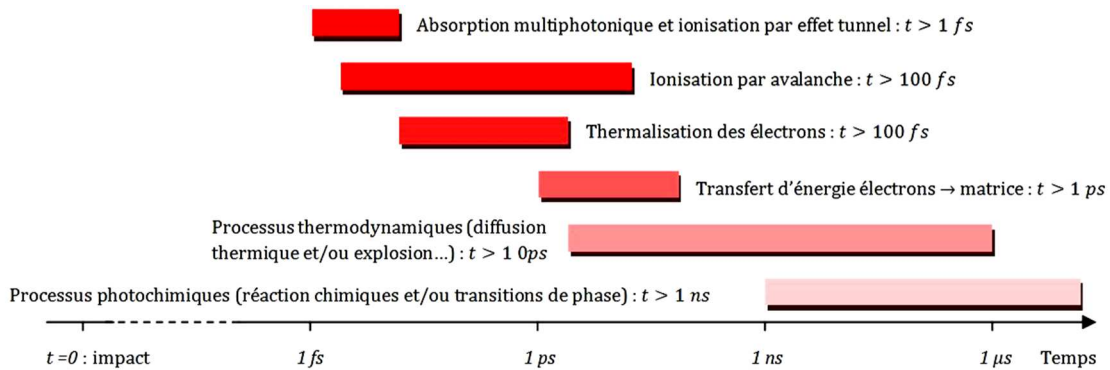


Figure 1. 9. Échelle de temps des phénomènes physiques impliqués lors de l'interaction d'une impulsion laser ultra-brève avec un matériau diélectrique, d'après [22, 23].

En fonction de la composition du matériau irradié, ces phénomènes physiques peuvent éventuellement s'accompagner de modifications photochimiques d'oxydoréduction ou de nucléation [25, 26], intervenant après une durée de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde.

I. 3. 1. b) Déposition d'énergie

La dynamique de la déposition d'énergie, par une impulsion unique femtoseconde de forte fluence, se décompose en plusieurs étapes : la création d'électrons libres par ionisation multiphotonique, leur accélération suite à l'absorption d'autres photons incidents et enfin la libération additionnelle d'électrons libres grâce à l'ionisation en cascade, engendrée lorsque l'énergie cinétique des porteurs libres excède l'énergie de la bande interdite du matériau.

- Ionisation multiphotonique et effet tunnel

En 1965, Keldysh propose un paramètre adiabatique γ déterminant le régime d'interaction dans lequel les processus apparaissent [27] :

$$\gamma = \frac{\omega}{e \times E} \sqrt{m_e \times U_i} \quad [1. 5]$$

avec m_e la masse réduite de l'électron et du piège, e la charge de l'électron, ω et E la fréquence et l'amplitude du champ laser, et finalement U_i l'énergie de la bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction du matériau irradié. Ces bandes sont conceptualisées sur les schémas en Figure 1. 10.

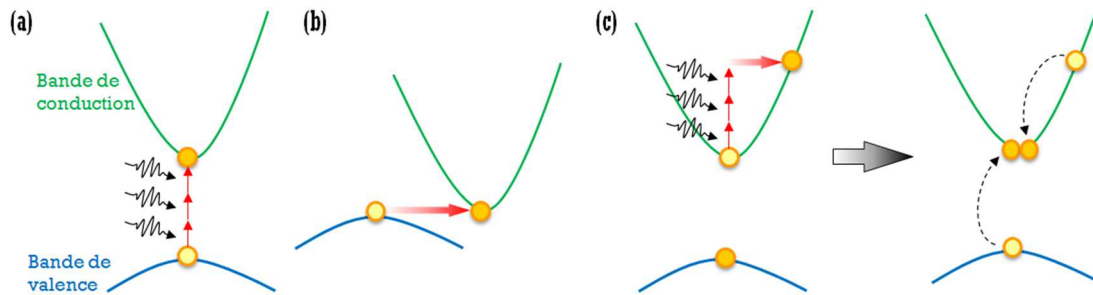


Figure 1. 10. Schématisation simplifiée des processus de photo-ionisation non linéaires sous-jacente à l'irradiation laser femtoseconde focalisée : (a) ionisation multiphotonique, (b) ionisation par effet tunnel et (c) ionisation en cascade : absorption des porteurs libres suivie de l'ionisation par collision électronique, d'après [28, 29].

L'ionisation par effet tunnel [Figure 1. 10 (b)] est typiquement le cas d'une amplitude de champ intense et d'une fréquence laser basse, c'est-à-dire $\gamma \leq 1$ [30]. La barrière de potentiel est supprimée radicalement, tel que l'électron peut provisoirement la traverser et s'échapper facilement de la bande de valence. L'ionisation multiphotonique [Figure 1. 10 (a)] est précisément le cas d'un champ laser plus faible en amplitude et d'une fréquence plus haute, c'est-à-dire $\gamma \geq 1$. Dans le but de franchir la barrière de potentiel spécifique de la matrice, les électrons doivent simultanément absorber plusieurs photons, fournis par un faisceau laser en général proche infrarouge. Au sein du régime intermédiaire, c'est à dire $\gamma \sim 1$, l'ionisation par effet tunnel et l'ionisation multiphotonique coexistent. Dans notre cas expérimental, le paramètre de Keldish est estimé à $\gamma > 1$, ce qui nous place dans tous les cas dans un régime d'absorption multiphotonique.

Ce paramètre adiabatique γ est un coefficient prépondérant dans le calcul du taux de photo-ionisation W_{PI} [30]. Ce taux sera réutilisé en équation [1. 6], afin de contribuer à l'évolution de la densité d'électrons libres engendrés par irradiation laser femtosecondes.

- o Ionisation en cascade

L'ionisation en cascade [Figure 1. 10 (c)] est initiée par des électrons de suffisamment forte énergie cinétique pour ioniser par collision des atomes voisins. La collision de porteurs de charges libres avec l'environnement vitreux permet la production de nouveaux électrons libres qui acquièrent à leur tour une énergie cinétique, et peuvent ainsi d'ioniser de façon similaire d'autres atomes. Le taux d'avalanche $\beta(I)$, caractérisant ce phénomène, est directement proportionnel à l'intensité laser I [31]. Le processus survient principalement à partir de 100 femtosecondes après le début de l'interaction [Figure 1. 9]. La durée de l'impulsion doit donc être typiquement plus grande que cette durée caractéristique. Dans le cas d'impulsions plus courtes et d'un paramètre de Keldysh $\gamma \geq 1$, une analogie à l'ionisation en cascade a été proposée, avec le phénomène de « feu de forêt » qui définit l'ionisation multiphotonique générant des pièges dans les molécules [32].

- o Évolution de la densité plasma

Les différents processus schématisés en Figure 1. 10 permettent une accumulation abrupte de la densité des photoélectrons ρ émis dans la bande de conduction de la matrice vitreuse. Dans le cas d'une intensité laser élevée,

une densité limite admet la formation d'un plasma de temps de vie τ_s de quelques picosecondes typiquement. Ceci résulte en une absorption, encore plus grande, qui permet la déposition plus importante d'énergie laser dans le matériau. L'évolution de la densité d'électrons libres engendrés [32, 33] en fonction du temps suit donc l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \left[\sum_{i=processus} \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_i \right] - \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{pertes} \\ &= [W_{PI} + \beta(I) \times \rho] \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{Max}} \right) - \frac{\rho}{\tau_s} \end{aligned} \quad [1. 6]$$

Cette équation décrit une croissance brutale de la densité plasma sur le front montant du profil temporel de l'impulsion laser avec éventuellement une densité plasma critique ρ_{Max} obtenue et entretenue [32, 30]. De possibles dommages résultent si cette densité maximale est atteinte, ceci en relation avec le nombre d'électrons liés disponible dans la bande de valence. Enfin lorsque l'impulsion laser est temporellement terminée, les processus de recombinaison électron-trou s'engagent et la densité plasma diminue [32].

I. 3. 1. a) Effets des paramètres laser

L'influence de la composition de verre sur la nature des micro- et nano-objets structurés par irradiation laser femtoseconde, est très importante. De même, pour un même échantillon irradié, de nombreux paramètres expérimentaux dépendants du laser et de l'outil de focalisation peuvent altérer de façon significative cette structuration laser. Le nombre de photoélectrons produits et la température générée au point de focalisation à travers les phénomènes physiques décrits en Figure 1. 9, sont dirigés par plusieurs facteurs.

- La longueur d'onde du faisceau

Associée à la bande interdite du diélectrique, la longueur d'onde du faisceau laser utilisé détermine l'ordre et le taux d'ionisation multiphotonique. Dans le cas des verres d'oxydes, la résonance électronique dans l'UV provoque une absorption linéaire de l'émission laser dans cette région spectrale. En revanche, pour une émission laser visible ou proche infrarouge, c'est l'ionisation multiphotonique qui surviendra [partie I. 3. 1. b)].

- La polarisation du faisceau

La direction de formation des nanoréseaux [voir Chap. 0] est complètement dépendante de l'orientation de la polarisation, impérativement linéaire [30], de l'onde laser. De même le remodelage des nanoparticules sphériques [voir Chap. IV] est guidé par la polarisation du faisceau incident [31]. Enfin, l'utilisation d'une polarisation circulaire lors de l'écriture de guides d'ondes par variation d'indice présente une meilleure homogénéité de modification d'indice et donc une meilleure efficacité de guidage en réduisant les pertes de propagation dans la structure [23, 34, 35]. Néanmoins, la section efficace de photo-ionisation est en général significativement plus grande si la polarisation est linéaire plutôt que circulaire [23, 36].

- Taux de répétition du laser et nombre d'impulsions

Le taux de répétition τ est un paramètre primordial du contrôle de l'accumulation de chaleur, il permet l'ajustement de la température au point de focalisation [37, 38]. Synthétiquement, si la durée entre chaque impulsion $T = 1/\tau$ est supérieure au temps de relaxation thermique t_{th} après l'interaction d'une impulsion avec le matériau, il n'y a pas d'accumulation de chaleur significative. Au contraire, une accumulation thermique a lieu, impulsion après impulsion, si T est trop court, c'est-à-dire pour un haut taux de répétition. Cela induit l'augmentation locale de la température, voire sa stabilisation spatiale aux extrémités de la zone irradiée en fonction du nombre d'impulsions appliquées. Ces conditions permettent éventuellement l'activation de la diffusion de certaines espèces chimiques.

Les effets d'accumulation de chaleur sont un peu plus développés en partie I. 3. 2. b). De plus, le nombre d'impulsions injecté permet le contrôle de l'effet d'incubation décrit lui aussi en partie I. 3. 2. a).

- Durée des impulsions dt

Ce paramètre est relativement non critique, s'il reste en dessous du temps caractéristique de débuts de diffusion de chaleur par couplage phonon-électron ($\sim 1 ps$) [23]. Cependant, l'ionisation par avalanche apparaît si la durée du pulse est supérieure à $50 fs$, voire $100 fs$ [39].

- Énergie d'impulsions et ouverture numérique de l'objectif de focalisation

Le rayon transverse ω_o d'un faisceau laser gaussien de longueur d'onde λ après un objectif de focalisation d'ouverture numérique NA , pour *Numerical Aperture* en anglais, se traduit par relation suivante :

$$\omega_o = 0.518 \times \frac{\lambda}{NA}$$

[1. 7]

$$\text{avec, } z_r = \pi \times \frac{\omega_o^2}{\lambda_{laser}}$$

avec z_r , la profondeur de Rayleigh. Cette expression est valable notamment pour $NA < 0.7$ [40].

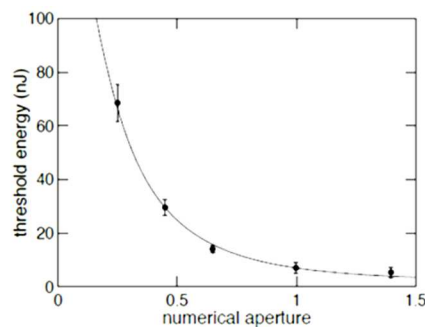


Figure 1. 11. Diminution du seuil en énergie de l'apparition des endommagements en volume d'un verre de borosilicate, en fonction de l'ouverture numérique d'un objectif de focalisation d'une onde laser [41].

L'ouverture numérique, modifiant le volume de déposition de l'énergie laser, joue un rôle important sur la détermination des seuils en fluence de l'endommagement. La Figure 1. 11 présente les résultats de Schaffer *et al.* concernant l'évaluation de l'énergie nécessaire à l'endommagement en volume de verres borosilicates. Le seuil en

énergie décroît avec la diminution du volume du point focal, c'est-à-dire à l'augmentation de l'irradiance par focalisation plus forte des impulsions incidentes.

Ces résultats sont applicables à la plupart des matrices vitreuses considérées. L'énergie par impulsion et l'ouverture numérique NA de l'objectif de focalisation sont des paramètres indispensables à la détermination des seuils en fluence nécessaires à la modification structurale d'une matrice vitreuse, ainsi qu'à l'évaluation du nombre de photoélectrons générés.

I. 3. 2) L'effet de cumul des impulsions

La nature des micro- et nano-objets résultants de l'interaction laser-verre, peut être très différente en fonction du nombre d'impulsions laser femtoseconde injectées, ainsi que la vitesse à laquelle elles sont injectées dans le matériau.

I. 3. 2. a) Effet d'incubation

L'incubation d'un matériau vitreux représente la mémoire de celui-ci. La réponse d'une zone du verre à une impulsion laser focalisée sera différente, si cette même zone a déjà subi ou non une irradiation laser. En effet, après le déclin de la densité du plasma, quelques électrons échappent au processus de recombinaison de paires. Ils sont capturés par les imperfections de structures et les impuretés, formant des défauts résiduels dont les états d'énergie sont inférieurs à celui de la bande interdite de la matrice vitreuse. Ceci induit une contribution additionnelle à la densité de plasma créé lors de l'irradiation d'une impulsion laser suivante. Par conséquent, la densité de plasma critique peut être atteinte à des intensités laser plus basses que celles nécessaires dans le cas d'une impulsion unique.

En considérant tout autre paramètre laser et environnemental constant, le seuil d'ablation par exemple diminue alors en fonction du nombre d'impulsions injectées et des modifications induites accumulées au sein du matériau. Comme le souligne Rosenfeld *et al.* [42], la saturation de la concentration possible de défauts générés par laser, provoque une stabilisation de la décroissance de ce seuil d'ablation. En effet, tout nouveau défaut créé est compensé par l'élimination d'un autre défaut lors de l'annihilation de l'impulsion précédente.

L'incubation joue un rôle crucial dans les applications de micro et nano-usinage où la précision du motif dépend fortement de la fluence de l'impulsion incidente, des seuils intrinsèques d'ablation et des effets d'incubation [32]. Le chapitre 0 de cette thèse reprend en grande partie le modèle d'incubation, proposé par Liang *et al.* [30], afin d'expliquer la formation des nanoréseaux en surface de matrice vitreuse. Ces aspects d'incubation seront au cœur de ce chapitre 0.

I. 3. 2. b) Effet d'accumulation de chaleur

La thermalisation des électrons du plasma formé par irradiation laser femtoseconde, donne lieu à l'échauffement local du matériau diélectrique et à la diffusion de chaleur à travers un couplage électron-phonon. Comme mentionné à la partie précédente, les paramètres déterminants lors de ce processus physique sont le taux de répétition du laser $\tau = 1/T$ et le temps de relaxation thermique du verre t_{th} typiquement de quelques picosecondes,

dépendamment du matériau. Dans le cas où $T < t_{th}$, la chaleur produite par l'absorption de l'énergie laser est dissipée par la matrice vitreuse avant même l'irradiation d'une nouvelle impulsion. Dans le cas contraire où $T > t_{th}$, la chaleur produite n'est pas dissipée entre deux impulsions consécutives et la température localement s'accroît petit à petit.

Dans le modèle de diffusion thermique appliqué à l'irradiation laser femtoseconde [37, 38, 43], le rayonnement laser est assimilé à une source de chaleur $H(r)$, en lien avec les processus d'absorption décrits précédemment. Une telle source est considérée, à chaque impact, comme stationnaire et instantanée puisque la durée d'une impulsion est bien plus courte que le temps de relaxation thermique $dt \ll t_{th}$. Le coefficient de diffusion thermique D_{th} de la matrice vitreuse est défini alors par :

$$D_{th} = \frac{\kappa_{th}}{\rho \times C_p} \quad [1. 8]$$

où κ_{th} est la conductivité thermique, ρ la densité volumique du milieu et C_p la capacité calorifique massique du verre. La source de chaleur $H(r)$ est alors définie comme une distribution en température suivant le profil spatial gaussien transverse du faisceau :

$$H(r) = \frac{1}{C_p \times \rho \times V} \times \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_o^2}\right] \times U_o \quad [1. 9]$$

où U_o est l'énergie absorbée par impulsion, V le volume focal et (r, t) les variables spatiale et temporelle d'intégration.

Il est important de comprendre que le modèle de diffusion thermique n'est pas aisé, puisque les paramètres caractérisant la diffusion thermique du verre et la source de chaleur générée varient en fonction de la température et de l'incubation du système. De plus, après refroidissement local de la matrice, ces paramètres peuvent avoir varié si la structure vitreuse est modifiée.

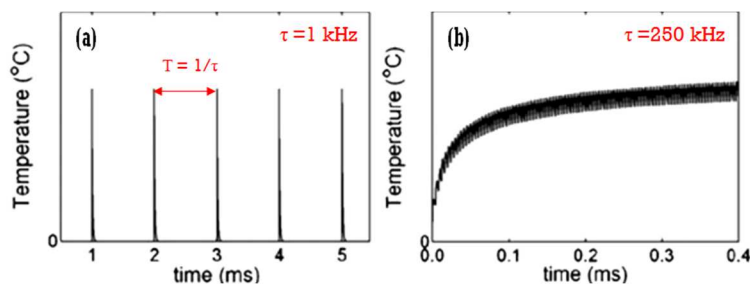


Figure 1. 12. Modélisation de l'augmentation de la température dans un verre de borosilicate, au point focal d'une irradiation statique laser en fonction du temps, c'est-à-dire du nombre d'impulsions injectées. (a) Pour un bas taux de répétition, ici $\tau = 1 \text{ kHz}$, la fréquence de l'évolution de la température suit le profil temporel des impulsions. (b) Pour un taux de répétition élevé, ici $\tau = 250 \text{ kHz}$, la température augmente localement jusqu'à atteindre un palier quasi continu. [45]

Cependant, les études retrouvées dans la littérature du modèle de diffusion thermique ne prennent malheureusement pas en compte ces dépendances. On obtient alors par simplification l'équation radiale axisymétrique de la diffusion de chaleur en coordonnées polaires [37, 44] :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{2 \times D_{th}}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + H(r) \quad [1. 10]$$

Dépendamment de la matrice vitreuse⁵, le cycle thermique d'une impulsion laser a le temps de relaxer entièrement [Figure 1. 12 (a)] pour un taux de répétition laser $\tau \leq 200 \text{ kHz}$. L'accumulation de chaleur est alors négligeable et la taille de la zone thermiquement affectée est très localisée. Quand $\tau > 200 \text{ kHz}$, la durée entre deux impulsions est significativement plus faible et la relaxation thermique n'est pas complétée après chaque impulsion. Dans ce cas, à l'instar de l'effet d'incubation, la température au sein du matériau augmente [Figure 1. 12 (b)], puis se stabilise spatialement pour un nombre élevé d'impulsions, principalement aux extrémités de la zone irradiée.

Ainsi, si le système expérimental est très bien défini et si les caractéristiques de la matrice vitreuse sont parfaitement connues, il devrait être possible de déterminer a priori les paramètres d'irradiation laser femtoseconde nécessaires à l'établissement et la stabilisation d'une température prédéfinie par l'expérimentateur.

I. 3. 3. a) Refroidissement local après interaction laser-matière

Il est primordial de comprendre comment la température (et la pression) peut s'accroître, puis éventuellement se stabiliser, en fonction du régime d'impulsion laser et du nombre d'impulsions injectées. Cependant, d'après les éléments de théorie des verres présentés en partie 0, il est tout aussi important de comprendre comment le matériau est refroidi lorsque l'on arrête l'injection des impulsions laser femtosecondes.

En effet, il est évident que s'il apparaît une accumulation de chaleur, dans et/ou autour de la zone irradiée, induisant des températures égales ou supérieures à la température de fusion de la matrice vitreuse, le refroidissement du système induira la formation d'un « nouveau » verre localement. Les propriétés de ce nouveau verre seront caractérisées par le paramètre de configuration z de la « nouvelle » transition vitreuse, mentionné en Figure 1. 2 (a). Cette partie présente brièvement les résultats expérimentaux de Richter *et al.* [47], présentant la décroissance temporelle de la température induite au centre de structurations laser femtoseconde.

o Résultats expérimentaux

Peu d'expériences de mesure directe, c'est-à-dire *in situ*, de la température générée au sein d'un foyer d'irradiation laser ont été rapportées [24, 48]. Au travers d'un procédé de lentille transitoire [48], Sakakura *et al.* ont évalué une augmentation de la température dans des verres borosilicate de zinc, mesurée jusqu'à 1800 K. Une autre méthode est d'utiliser le rapport dépendant de la température des diffusions Raman Stokes et Raman anti-Stokes [49], afin d'estimer la dynamique spatiale et temporelle de l'accumulation de chaleur. En particulier dans les verres SiO₂, Itoh

⁵ On traite ici le cas d'un verre d'oxyde, tel que la silice. Le taux de répétition caractéristique limite de la détermination de l'accumulation de chaleur peut fortement varier en fonction du type de verre. Les travaux de Bérubé *et al.* ont démontré que ce taux limite est de l'ordre de $\tau \approx 50 \text{ kHz}$ dans les verres de fluorure [46].

et al. utilisent cette approche dans le cas de l'injection d'impulsions uniques [49, 50], alors que Richter et al. l'emploient après absorption de l'énergie d'une multitude d'impulsions générées à haut taux de répétition [47].

La Figure 1. 13 illustre un des résultats expérimentaux de Richter et al. [47] obtenus grâce à la microscopie Raman *in situ* post-irradiations d'un verre *Float* de borosilicate. Le graphique représente la décroissance temporelle très rapide de la température induite au centre de la structuration laser pour différentes énergies d'impulsions injectées à un taux de répétition laser de 1 MHz. Pour des raisons de simplification de l'expérience, l'irradiation a été effectuée en mode dynamique, et dans les trois cas exposés en Figure 1. 13, la vitesse de structuration est constante et égale à $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

D'une part, les températures caractéristiques du matériau sont connues, puisqu'un verre commercial⁶ est utilisé, telles que la température de transition vitreuse initiale de verre non modifié par irradiation laser femtoseconde est $T_g = 525^\circ\text{C}$, celle de la zone de travail est 1270°C et la température de Littleton est 820°C [Figure 1. 4]. Or, les températures maximales T_{max} , mesurées par l'auteur au temps zéro pour différentes énergies laser, sont suffisamment supérieures à ces données, suggérant que localement la structuration laser est formée d'un « nouveau » verre.

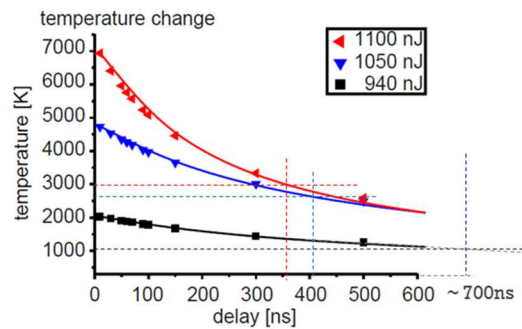


Figure 1. 13. Décroissance de la température mesurée au centre de la tâche focale, à partir des résultats expérimentaux [47] de Richter et al. obtenus dans des verres de borosilicate. Ces chiffres surestiment probablement la valeur exacte de la température du système [47].

D'autre part, comme représentée dans ces résultats, la diminution temporelle de la température induite par interaction laser selon les énergies laser investiguées par l'auteur a lieu en quelques centaines de nanosecondes. Les courbes décrivent une décroissance selon l'équation ajustée par l'auteur [47] :

$$T(t) = \frac{a}{b + t} + c \quad [1. 11]$$

Pour une matrice vitreuse à température ambiante $T_{amb} \approx 300^\circ\text{K}$, avant irradiation laser, les conditions temporelles aux limites sont supposées :

$$\begin{cases} T(t \rightarrow \infty) = 0 + c = T_{amb} \\ T(t \rightarrow 0^+) = \frac{a}{b} + T_{amb} = T_{max} \end{cases} \quad [1. 12]$$

⁶ Borofloat® 33, SCHOTT

Dans l'équation précédente, la constante de temps b correspond à la durée nécessaire pour que la température du point chaud diminue de moitié.

Énergie utilisée par l'auteur	T_{max} [K]	$t\left(\frac{T_{max}}{2}\right)$ [ns]
1100 nJ	7000	350
1050 nJ	5000	400
940 nJ	2000	700

Table 1. 1. Valeurs numériques obtenues grâce à l'exploitation des résultats expérimentaux de Richter et al. d'irradiations laser femtoseconde dans des verres de borosilicates, d'après [47].

Les courbes calculées grâce aux valeurs numériques, présentées en Table 1. 1, permettent d'ajuster nos données aux courbes de l'auteur définies en Figure 1. 13. On peut ainsi utiliser ces données numériques pour évaluer les taux de refroidissement au niveau du point focal.

- Exploitation des données expérimentales

À partir du graphique précédent et de la relation algébrique $T(t)$ proposée grâce aux ajustements des courbes [47], nous devons être capables d'approximer le refroidissement induit dans le verre par irradiation laser. Pour cela, on définit la variation du refroidissement en fonction du temps par la dérivée de la température selon [1. 11] :

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{a}{(b+t)^2} \quad [1. 13]$$

L'équation [1. 13] permet d'évaluer l'évolution du refroidissement en fonction du temps. Comme la fonction $T(t)$ n'est pas linéaire, ou les courbes expérimentales associées, le refroidissement n'est pas constant. En effet, cette grandeur décroît avec le temps et donc avec la diminution locale de la température.

La Figure 1. 14, représentant la variation du refroidissement thermique local en fonction des températures évaluées expérimentalement [47], fournit plusieurs informations. Tout d'abord, la diminution très rapide [Figure 1. 13] de la température induit des refroidissements thermiques très grands, de l'ordre de $10^8 K \cdot s^{-1}$, permettant de démontrer le comportement d'hypertrempe, lors du refroidissement local ultérieur à une irradiation laser femtoseconde à haut taux de répétition. Or, on rappelle ici que la transition vitreuse résulte de la perte de mobilité des éléments constituant du verre, au fur et à mesure du refroidissement du matériau. La transition vitreuse dépend grandement de la vitesse de ce refroidissement, sachant que la température T_g augmente avec la vitesse de trempe appliquée expérimentalement [Figure 1. 2 (a)].

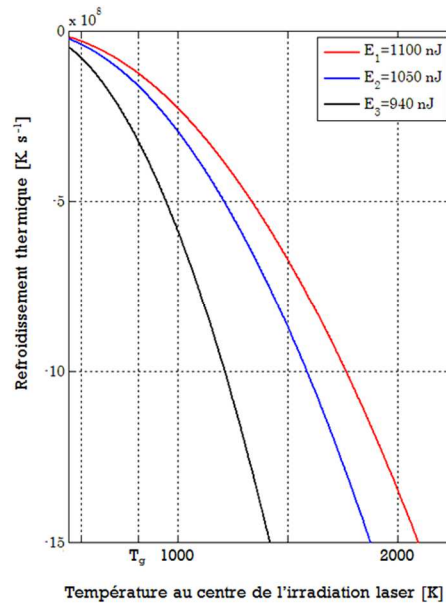


Figure 1. 14. Évolution du refroidissement thermique de la structure irradiée en fonction de la modification de sa température, d'après [47]. La température indiquée T_g est la température de transition vitreuse du verre initial, non modifié par laser [51].

En Figure 1. 14, la température T_g placée sur l'axe des abscisses, correspond à celle du verre non modifié par irradiation laser. Les nouvelles températures de transition vitreuse, associées aux irradiations laser, seront donc plus élevées. D'autre part, la modification de l'énergie par impulsion (à nombre constant d'impulsions injectées) induit une variation lors de l'évaluation du taux de refroidissement local de l'échantillon en fonction de la température locale mesurée. Ceci induit donc de nouvelles températures T_g différentes et donc des paramètres de configuration distincts en fonction des énergies irradiations.

I. 4. Conclusions

Ce chapitre reprend ici les éléments importants de théorie de l'interaction laser/matière, mais aussi de la théorie des verres, permettant ainsi d'avoir une vue d'ensemble du domaine de recherche exploré lors de cette thèse, recouvrant ainsi le volet « matériaux vitreux » et le volet « structuration laser femtoseconde » du travail de thèse.

D'une part, on introduit la définition des verres, leurs propriétés principalement optiques et leurs méthodes de fabrication. Ces matériaux, relativement faciles à mettre en forme, sont extrêmement intéressants pour les applications photoniques, puisque leur structure leur octroie des propriétés de transparence et d'optique linéaire et non linéaire très recherchées. En particulier, nos travaux de recherche se consacrent à l'utilisation des verres d'oxydes de compositions originales fabriquées dans les laboratoires de l'ICMCB à Bordeaux et du COPL à Québec.

D'autre part, ce chapitre reprend les principaux processus physiques impliqués dans l'irradiation focalisée d'impulsions laser femtoseconde. On y explique la déposition d'énergie laser et les effets de cumul distincts des impulsions laser, en passant par les temps caractéristiques des processus et l'influence des différents paramètres laser et d'injection. Ces informations nous permettront de comprendre la nature des différents objets résultants de nos travaux de recherche, ainsi de comprendre leur fabrication et en perspective, comment en améliorer nos résultats.

Ainsi, le contexte de ce chapitre justifie le besoin instrumental des méthodes de mesures utilisées au cours de ce travail de thèse, dont les principales approches instrumentales seront présentées dans le chapitre suivant [Chap. 0]. Enfin, ce chapitre fournit les bases générales permettant ensuite d'aborder les deux grandes thématiques traitées au cours de ce travail de thèse, à savoir la structuration de surface de nanoréseaux [Chap. 0] et la formation de phases métalliques avec la précipitation contrôlée de nanoparticules d'argent [Chap. IV].

Le chapitre suivant présente les principales méthodes de mesures utilisées dans les études décrites dans les chapitres 0 et IV.

I. 5. Bibliographie de chapitre

- 1 J-C. Lehmann, "Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain," Bulletin de la S. F. P. **150**, 4-8 (2005)
- 2 "L'obscur nature du verre," Journal du CNRS **181** (2005)
- 3 P.K. Gupta, "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids," The Journal of Non-Crystalline Solids **195** (1-2), 158-164 (1996)
- 4 J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux," Masson (1982)
- 5 Y. Messaddeq, "Le verre : principes théoriques et applications," Cours donné au COPL - Université Laval (2014)
- 6 J. Barton, and C. Guillemet, "Le verre : science et technologie," EDP Sciences (2005)
- 7 P. Hée, "Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada & Université de Bordeaux – France (2014)
- 8 V.M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," Die Naturwissenschaften **21**, 477-485 (1926)
- 9 K.H. Sun, "Fundamental condition of glass formation," The Journal of American Ceramic Society **30**, 277-281 (1947)
- 10 J.E. Stanworth, "The ionic structure of glass," The Journal of the Society of Glass Technology **32**, 366 (1948)
- 11 A. Smekal, "On the structure of glass," The Journal of the Society of Glass Technology **35**, 392 (1951)
- 12 H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems," New-York Academic Press (1967)
- 13 W.H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," The Journal of the American Chemical Society **54**, 3841-3851 (1932)
- 14 S.W. Martin, and C. A. Angell, "On the glass transition and viscosity of P_2O_5 ," The Journal of Physical Chemistry **90**(25), 6739 (1986)
- 15 M. Ojovan, "Viscosity and glass transition in amorphous oxides," Advances in Condensed Matter Physics **2008**, 817829 (2008)
- 16 R.W. Boyd, "Nonlinear Optics (3rd edition)," Academic Press (2008)
- 17 B. Saleh, and M. Teich, "Fundamentals of photonics," Wiley (1991)
- 18 Y.R. Shen, "The principles of nonlinear optics," Wiley (1984)
- 19 www.pilkington.com
- 20 A.E. Siegman, "Lasers," University Science Books (1986)
- 21 K. Bourhis, "Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2011)
- 22 R. Gattass, and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," Nature Photonics **2**, 219 (2008)
- 23 A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. C. Richardson and L. Canioni, "Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]," Optical Material express **5**, 887 (2011)
- 24 M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass," Optics Express **15**(9), 5674-5686 (2007)
- 25 Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation," Optics Express **34**(2), 136-139 (2009)

- 26 R. Espiau de Lamaestre, H. Béa, H. Bernas, J. Belloni, and J.L. Marignier, "Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: analogy with photography," *Physical Review B* **76**, 205431 (2007)
- 27 L.V. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Soviet Physics – Journal of Experimental and Theoretical Physics* **20**, 1307 (1965)
- 28 J.-P. Bérubé, "Etude des changements structuraux photo-induits dans le verre à l'aide des impulsions femtosecondes et application à l'inscription de composants photoniques," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada (2014)
- 29 M. Ams, G. Marshall, P. Dekker, M. Dubov, V. Mezentsev, L. Bennion, and M. Withford, "Investigation of ultrafast laser-photon material interactions: challenges for directly written glass photonics," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **14**(5), 1370-1381 (2008)
- 30 F. Liang, "Femtosecond laser writing of nanogratings on the surface of fused silica," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada (2012)
- 31 P. Zijlster, J.W.M. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *Nature Letters* **459**, 08053 (2009)
- 32 B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Physical Review B* **53**, 1749 (1996)
- 33 A.Q. Wu, I.H. Chowdhury, and X.F. Xu, "Femtosecond laser absorption in fused silica: Numerical and experimental investigation," *Physical Review B* **72**, 085128 (2005)
- 34 M. Ams, G. Marshall, and M. Withford, "Study the influence of femtosecond laser polarisation on direct writing of waveguides," *Optics Express* **14**(26), 13158-13163 (2006)
- 35 A. Ferrer, A. Ruiz de la Cruz, D. Puerto, W. Gawelda, J.A. Vallés, M.A. Rebolledo, V. Berdejo, J. Siegel, and J. Solis, "In situ assessment and minimization of nonlinear propagation effects for femtosecond-laser waveguide writing in dielectrics," *The Journal of the Optical Society of America* **27**(8), 1688-1692 (2010)
- 36 V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde, "Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarisation," *Physical Review Letters* **97**(23), 237403 (2006)
- 37 F. Ladieu, P. Martin, and S. Guizard, "Measuring thermal effects in femtosecond laser-induced breakdown of dielectrics," *Applied Physics Letters* **81**, 957 (2002)
- 38 S. Eaton, H.B. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, and A. Arai, "Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate," *Optics Express* **13**, 4708 (2005)
- 39 L.N. Gaier, M. Lein, M.I. Stockman, G.L. Yulin, P.B. Corkum, M.Y. Ivanov, and P.L. Knight, "Hole-assisted energy deposition in dielectrics and clusters in the multiphoton regime," *The Journal of Modern Optics* **52**(7), 1019-1030 (2005)
- 40 C. Delsart, "Lasers et optique non-linéaire," Editions Ellipses, Paris (2008)
- 41 C.B. Schaffer, A. Brodeur, J.F. Garcia, and E. Mazur, "Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy," *Optics Letters* **26**(2), 93 (2001)
- 42 D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld, "Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: role of incubation" *The Journal of Applied Surface Science* **150**, 101 (1999)
- 43 H.B. Zhang, S. Eaton, J. Zi, and P. Herman, "Heat accumulation during high repetition rate ultrafast laser interaction: waveguide writing in borosilicate glass" *Journal of Physics: Conference Series* **59**, 682 (2007)

- 44 D.M. Rayner, A. Naumov, and P.B. Corkum, "Ultrashort pulse non-linear optical absorption in transparent medium," *Optics Express* **13**, 3208 (2005)
- 45 M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, and K. Hirao, "Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses," *Journal of Applied Physics* **108**, 073533 (2010)
- 46 J.-P. Bérubé, M. Bernier, and R. Vallée, "Femtosecond laser-induced refractive index modifications in fluoride glass," *Optical Materials Express* **3**(5), 598-677 (2013)
- 47 S. Richter, "Direct laser bonding of transparent materials using ultrashort laser pulses at high repetition rates," Ph.D. Thesis, Friedrich-Schiller University – Germany (2014)
- 48 M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Heating and rapid cooling of bulk glass after photoexcitation by a focused femtosecond laser pulse," *Optics Express* **15**(25), 16800-16807 (2007)
- 49 T. Yoshino, Y. Ozeki, M. Matsumoto, and K. Itoh, "In situ micro-Raman investigation of spatio-temporal evolution of heat in ultrafast laser microprocessing of glass," *The Journal of Applied Physics* **51**(10), 2403 (2012)
- 50 T. Yoshino, M. Matsumoto, Y. Ozeki, and K. Itoh, "Energy-dependant temperature dynamics in femtosecond laser microprocessing clarified by Raman temperature measurement," SPIE MOEMS-MEMS, 82491D (2012)
- 51 psec.uchicago.edu/glass/borofloat_33_e.pdf

II.	Techniques expérimentales.....	35
II. 1.	Caractérisation des verres.....	35
II. 1. 1)	Caractérisations optiques.....	35
II. 1. 1. a)	Spectrophotométrie UV-Visible en transmission	35
II. 1. 1. b)	Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence.....	36
II. 1. 1. c)	Indice de réfraction.....	36
II. 1. 2)	Densité volumique.....	37
II. 2.	Microscopies.....	38
II. 2. 1)	Microscopies électroniques.....	38
II. 2. 1. a)	Microscopie électronique à balayage	38
II. 2. 1. b)	Microscopie électronique en transmission.....	39
II. 2. 2)	Microscopie optique en champ sombre	39
II. 3.	Microscopie optique corrélative par imagerie de fluorescence et non linéaire de second harmonique (EFISHG).....	41
II. 4.	Bibliographie de chapitre.....	44

II. Techniques expérimentales

Ce chapitre fait sommairement état des dispositifs expérimentaux utilisés tout au long des études décrites dans ce manuscrit. D'une part, la première partie du chapitre décrit certaines techniques de caractérisation optique et physique employées sur nos verres ayant subi ou non des irradiations laser femtoseconde. La seconde partie explique les principes des outils de microscopie électronique et de microscopie optique en champ sombre. Enfin, la troisième partie présente le banc de caractérisation conçu par G. Papon lors de son doctorat, permettant l'imagerie corrélative de fluorescence et de génération de second harmonique induit par champ électrique statique, appelée EFISHG pour *Electric Field Induced Second Harmonic Generation* en anglais.

II. 1. Caractérisation des verres

II. 1. 1) Caractérisations optiques

II. 1. 1. a) Spectrophotométrie UV-Visible en transmission

La spectrophotométrie correspond à la mesure spectrale de la densité de photons résultante de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec un matériau placé le long de la propagation du faisceau. Lors de cette thèse, nous avons utilisé l'appareil *Varian – Cary 5000 UV-Vis NIR* [52].

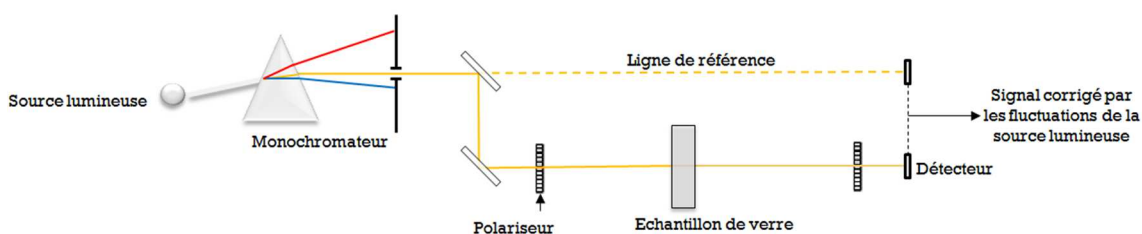


Figure 2. 1. Schéma de principe de mesure simplifié d'un spectrophotomètre en transmission possédant une ligne de référence.

La Figure 2. 1 illustre le principe de fonctionnement typique d'un spectrophotomètre en transmission. Tout d'abord, la lumière polychromatique provenant d'une source lumineuse (UV-Visible ou proche infrarouge) traverse un monochromateur formé en général d'un ou de plusieurs réseaux diffractants, représentés en Figure 2. 1 par un simple prisme, et d'une fente de largeur variable ajustant la bande passante spectrale. Cette dernière permet de jouer sur la résolution spectrale de notre mesure, selon l'intervalle de détection allant de 175 nm à 3300 nm.

Le faisceau monochromateur est ensuite divisé en deux bras. Le premier correspond à la ligne de référence et se termine par un détecteur qui permet de corriger automatiquement le signal de mesure par les fluctuations d'intensité de la source lumineuse. Le second bras traverse l'échantillon de verre à caractériser et se termine par un détecteur, en général semi-conducteur. Pour les besoins de notre recherche, celui-ci est placé entre deux prismes polarisants de Glan-Thompson. Le traitement des données obtenues par ce système est vu au chapitre IV et notamment en partie IV. 4. 2. b).

II. 1. 1. b) Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence

Les résultats de spectrofluorométrie macroscopique ont été obtenus sur l'appareil *Horiba scientific – Fluorolog® : Modular Spectrofluorometer* [53]. Ils correspondent aux mesures spectrales d'excitation et d'émission des espèces fluorescentes d'argent contenues dans nos échantillons de verre.

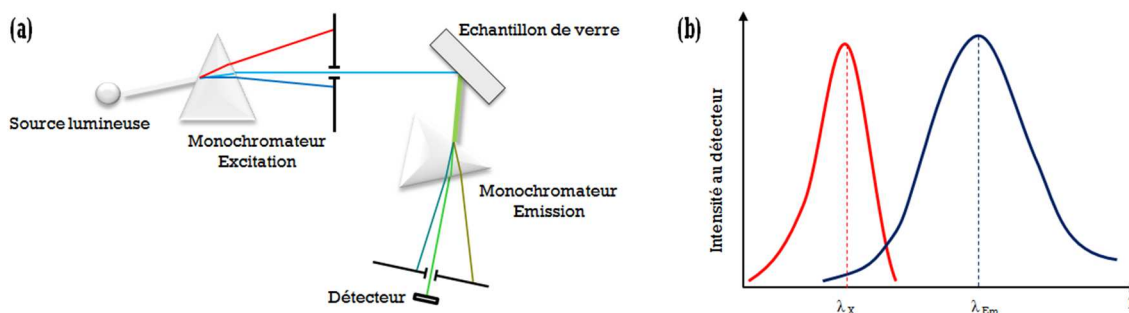


Figure 2. 2. (a) Schéma de principe de mesure d'un spectrofluoromètre. (a) Exemple simple des courbes d'excitation (en rouge) et d'émission (en bleue) de fluorescence obtenues respectivement pour λ_X et λ_{Em} .

La Figure 2. 2 (a) illustre le principe de fonctionnement typique d'un spectrofluoromètre. Comme pour le spectrophotomètre, la lumière polychromatique provenant d'une source lumineuse traverse un monochromateur et une fente réglant la résolution spectrale du faisceau d'excitation de fluorescence. En spectroscopie de fluorescence, le bras de détection du signal n'est pas dans la même direction que celle du faisceau incident d'excitation. Avant d'atteindre le détecteur, l'émission de fluorescence provenant de l'échantillon de verre traverse un autre monochromateur. Dans notre cas, ce dispositif ne prend pas en compte la fluctuation d'intensité de la source lumineuse, il faut donc attendre suffisamment longtemps pour que le signal lumineux de la lampe soit bien stabilisé dans le temps.

Cet instrument de mesure et d'analyse peut s'utiliser selon deux modes : en spectroscopie d'émission [Figure 2. 2 (b), courbe bleue] et en spectroscopie d'excitation [Figure 2. 2 (b), courbe rouge]. Pour réaliser un spectre d'émission, le monochromateur d'entrée, appelé sur le schéma « Excitation » en Figure 2. 2 (a), est fixé à la longueur d'onde d'excitation λ_X . L'appareil effectue alors la mesure du spectre complet de la lumière émise par la luminescence de l'échantillon. Inversement, pour exécuter un spectre d'excitation, le monochromateur de sortie, appelé sur le schéma « Emission » [Figure 2. 2 (a)], est fixé à la longueur d'onde d'émission λ_{Em} . Le détecteur enregistre alors l'intensité de la luminescence émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'excitation émergeant du premier monochromateur.

II. 1. 1. c) Indice de réfraction

La technique de réfractométrie est utilisée afin d'évaluer la partie réelle de l'indice de réfraction linéaire de nos matrices vitreuses. L'appareil *Metricon 2010 /M* [54] est employé à différentes longueurs d'onde (532, 633, 972, 1308 et 1538 nm), selon la technique de couplage de prisme par réflexion totale, tel que schématisé en Figure 2. 3 (a). Cet appareil est conventionnellement utilisé pour mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces avec une précision absolue approximativement de ± 0.002 .

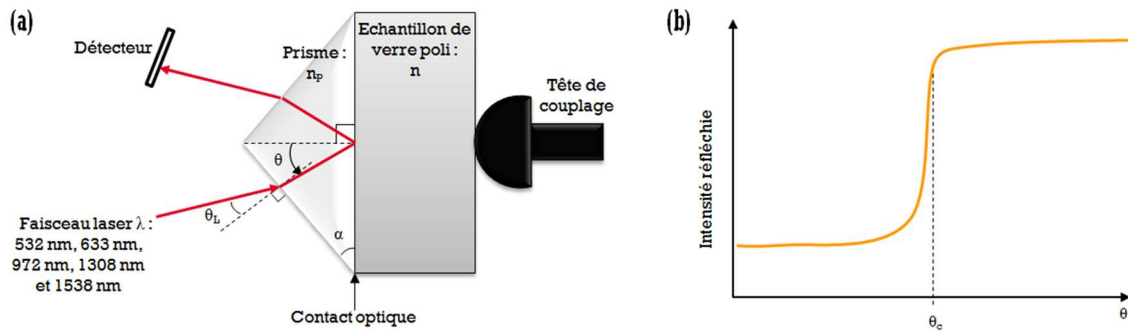


Figure 2. 3. (a) Principe de mesure du réfractomètre et (b) évolution de l'intensité du signal réfléchi à l'interface prisme-verre et collecté par le détecteur afin de retrouver l'angle critique permettant d'évaluer la valeur de l'indice de réfraction du verre.

L'échantillon de verre massif, d'indice de réfraction n , est tout d'abord poli à une qualité optique de surface afin que le contact optique avec la base du prisme soit optimisé. Le contact est maintenu grâce à la tête de couplage à commande pneumatique, qui comprime l'échantillon de verre au prisme, l'ensemble étant monté sur une tête pivotante. Le prisme est choisi tel que son indice de réfraction n_p soit plus grand que celui du verre $n < n_p$. La mesure est réalisée à l'aide d'un faisceau laser, passant au travers du prisme pour atteindre l'échantillon de verre au niveau de la base du prisme. L'angle formé avec l'axe horizontal représenté en Figure 2. 3 (a) est noté θ .

Pour un intervalle d'angle θ supérieur à un angle critique θ_c (au sens des relations de Snell-Descartes), le faisceau est totalement réfléchi à l'interface des deux matériaux [Figure 2. 3 (b)], et il ressort ainsi du prisme pour être collecté par un photo-détecteur. Cet angle critique est déterminé par la condition de réfraction décrite par les lois de Snell-Descartes :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad [2. 1]$$

Lors de la mesure, le dispositif ajuste en réalité l'angle d'incidence θ_L d'entrée du faisceau dans le prisme. Le calcul de l'indice n dépend donc de cette grandeur de contrôle θ_L ainsi que de n_p , θ_c et enfin α l'angle que forment les parois du prisme.

II. 1. 2) Densité volumique

La masse volumique, notée ρ , d'un verre massif est déterminée à température ambiante par la méthode de poussée d'Archimède grâce au densimètre *Alfa-Mirage MD-300s* [55].

Tout d'abord, la masse de l'échantillon est mesurée dans l'air et notée M_{air} , puis dans un liquide d'immersion M_L . Ce liquide est en général de l'eau dé-ionisée, de masse volumique ρ_L , évaluée ici à 1 g.cm^{-3} . En posant $\rho_{air} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$, la masse volumique de l'échantillon de verre est alors définie comme :

$$\rho = \left[\frac{M_{air}}{M_{air} - M_{eau}} \times (\rho_{eau} - \rho_{air}) \right] + \rho_{air} \quad [2. 2]$$

À partir de cette mesure, de précision typique $\pm 10^{-2} g \cdot cm^{-3}$, on en déduit la densité volumique du verre qui est le rapport de la masse volume de l'échantillon sur celle de l'eau.

II. 2. Microscopies

II. 2. 1) Microscopies électroniques

II. 2. 1. a) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage, ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais, opérée sur l'instrument *FEI – QUANTA SEM 3D FEG* [56] au COPL, permet de former des images de très haute résolution spatiale par interaction électrons-matière. En effet, l'observation de nanostructures en microscopie optique est limitée par la diffraction et conséquemment par la longueur d'onde employée, l'ouverture numérique du système et la qualité des optiques utilisées. Les microscopes optiques les plus performants atteignent une résolution maximale de l'ordre de 0.2 μm , contre 1.2 nm pour le dispositif SEM.

La Figure 2. 4 schématise le principe de fonctionnement d'un SEM, qui est en réalité un outil assez complexe. La surface d'un échantillon de verre peut être donc reconstruite en une image en trois dimensions grâce à l'analyse, par détecteurs distincts, des différentes particules résultantes de l'interaction électrons-matière. Les électrons proviennent d'un canon à électrons, et se propagent le long d'une colonne électronique dont la fonction est de façonner un faisceau sonde très fin et d'énergie modifiable. Ce faisceau balaye alors une zone de la surface de l'échantillon, ajustée grâce à des platines de translation et de rotation, au sein d'une chambre à vide.

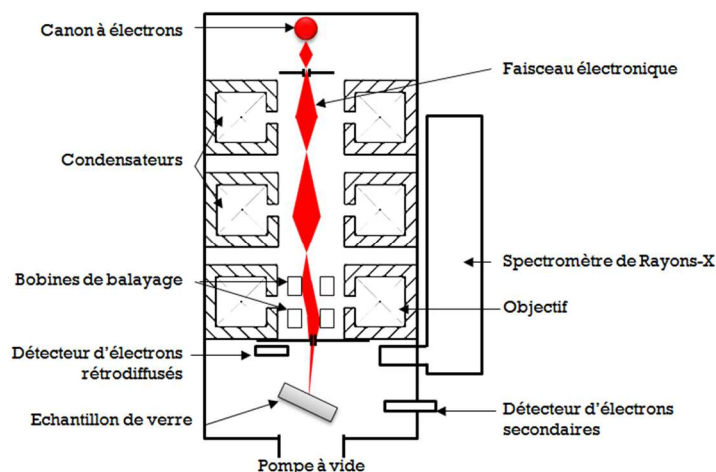


Figure 2. 4. Principe de mesure et de fonctionnement du SEM.

Le faisceau d'électrons incidents, appelés électrons primaires et d'énergie allant jusqu'à 30 keV, interagit avec la surface de l'échantillon en émettant plusieurs sortes de particules : des électrons primaires rétrodiffusés, des électrons secondaires mesurés en épiscollection, des électrons d'Auger et enfin des rayons X.

Tout d'abord, une collision entre les électrons incidents et les atomes peut provoquer une ionisation du matériau. Les électrons primaires cèdent une petite partie de leur énergie, éjectant des électrons, alors appelés secondaires, et possédant une énergie relativement faible. Due à cette faible énergie, de l'ordre de 50 eV, uniquement les électrons

provenant des couches superficielles de la matière excitée peuvent être détectés. Ces couches étant inférieures à 10 nm, la densité d'électrons collectée est très sensible aux variations de surface de l'échantillon. Ces électrons secondaires peuvent être déviés facilement par une faible différence de potentiel, afin d'être détectés en assez grande quantité. Cette technique permet ainsi de former des images de topologie de surface, de bonne qualité et résolue, ayant un très bon rapport signal sur bruit.

D'autre part, le faisceau d'électrons primaires peut interagir avec les noyaux des atomes provoquant une réaction quasi élastique. Le détecteur placé proche de la fente d'injection du faisceau, collecte des électrons primaires, alors appelés rétrodiffusés. Puisque ces électrons résultent de la rétrodiffusion des électrons primaires, ils ne présentent qu'une faible perte d'énergie et possèdent une direction de propagation proche de celle du faisceau incident. L'image formée est toutefois de plus faible résolution puisque ces particules peuvent provenir d'une large épaisseur en surface de l'échantillon. Cependant, due à la nature de l'interaction engagée, la détection est sensible au numéro atomique du matériau engendrant une analyse plus qualitative de l'échantillon. En effet, les zones constituées d'atomes lourds apparaissent plus brillantes à l'image, comparativement à des zones constituées d'atomes plus légers, puisqu'elles produisent une réémission plus importante d'électrons.

Enfin, l'impact d'un faisceau d'électrons primaires de haute énergie (30 keV) peut ioniser le matériau, portant certains électrons de cœur des atomes des états excités. Leur désexcitation peut produire soit une émission de photons X de haute fréquence, soit la projection d'électrons, dits Auger. Ces derniers possèdent de très faibles énergies, caractéristiques des atomes qui les émettent permettant ainsi d'obtenir une information sur la composition de l'échantillon, ainsi que le type des liaisons chimiques engagées.

La désexcitation des atomes ionisés par l'interaction du matériau avec le faisceau d'électrons primaires peut donc induire l'émission de rayons X. L'analyse de ces rayons forme la spectroscopie à dispersion d'énergie appelée EDAX pour *Energy Dispersive X-rays Analysis* en anglais, et fournit des informations sur la nature chimique du matériau puisque chaque élément chimique possède une structure électronique unique, n'autorisant qu'un ensemble de pics distincts dans le spectre des rayons X. Cette dernière technique sera utilisée en partie **IV. 5. 1. b)**.

II. 2. 1. b) Microscopie électronique en transmission

Les résultats de la microscopie électronique en transmission, ou TEM pour *Transmitted Electron Microscopy* en anglais, ont été obtenus sur l'appareil *FEI – Tecnai™ G² 20* [57]. À l'instar du SEM, cette technique utilise les interactions électrons-matière, afin de former des images de très haute résolution spatiale par allant ici jusqu'à 0.08 nm. Dans ce cas, le faisceau d'électrons est détecté et analysé à la traversée d'un échantillon très mince. Les interactions mises en jeu dépendent de l'épaisseur de l'échantillon, de sa densité, et de la nature chimique des éléments qui le constitue. Le faisceau électronique est projeté sur un écran phosphorescent qui convertit les produits de ces interactions en image optique contrastée. En général, ces images ne sont pas explicites et doivent être interprétées au sein d'un contexte à l'aide d'un support théorique.

De plus, comme pour le SEM, la composition chimique de l'échantillon peut être établie grâce à l'analyse des rayons X induits par la désexcitation des atomes.

II. 2. 2) Microscopie optique en champ sombre

Comme nous le rappellerons au chapitre IV, les nanoparticules de larges rayons ($\varnothing > 25 \text{ nm}$) possèdent une section efficace de diffusion suffisamment grande, permettant de les observer au microscope optique en transmission en champ sombre, ou *Darkfield* en anglais. Cette méthode simple, schématisée en Figure 2. 5 (a), permet de rendre clairement visibles des objets diffusants tels que les objets isolés nanoscopiques. Toutefois, ceci ne permet pas de résoudre la taille de tels objets, due à la restriction liée à la limite de diffraction imposée par les rayonnements optiques visibles utilisés ici.

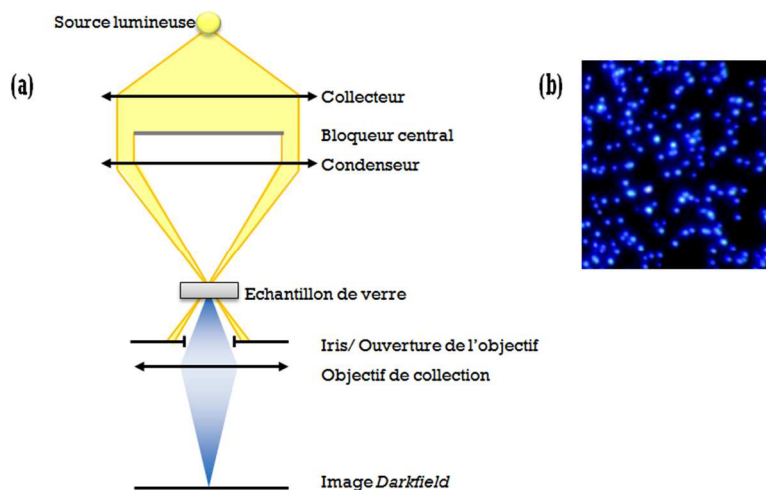


Figure 2. 5. (a) Principe de microscopie de transmission en champ sombre et (b) exemple d'une image d'un ensemble de nanoparticules d'argent de rayon $\varnothing \approx 30 \text{ nm}$ [44].

Une partie du rayonnement lumineux d'une source d'éclairage de microscope, à large bande spectrale, est bloquée, formant ainsi un cône creux de lumière focalisé par un condenseur sur l'échantillon à l'étude. Si aucun objet micro- ou nanoscopique n'est présent, le cône traverse l'échantillon sans être altéré pour être ensuite bloqué par l'ouverture de l'objectif de collecte du signal. L'image de l'échantillon apparaît alors complètement sombre. Par contre, si un défaut micro- ou nanoscopique est contenu sur l'échantillon au foyer de focalisation, une partie de la lumière est alors diffractée, diffusée et/ou réfractée permettant aux faibles rayons déviés de pénétrer dans l'objectif. Le défaut paraît alors brillant sur un fond complètement noir.

D'un point de vue de l'optique de Fourier, la microscopie *Darkfield* supprime le fond continu (également appelé ordre zéro) et transmet des fréquences spatiales élevées issues de la diffusion pour les objets étudiés, tels que les nanoparticules métalliques. Il s'agit d'une spectroscopie de Fourier de type passe-haut vis-à-vis des fréquences spatiales induites par perturbation du front d'onde par les objets diffusants. Dans le cas d'une particule unique d'argent de rayon $\varnothing \approx 30 \text{ nm}$ illuminée par une source blanche, la résonance plasmon de surface culmine à une longueur d'onde de 450 nm, qui appartient au champ chromatique du bleu. La particule apparaît alors comme un point source diffusant bleu vif sous microscopie *Darkfield* [Figure 2. 5 (b)]. La résolution typique de l'image dépend de l'objectif de collection.

II. 3. Microscopie optique corrélative par imagerie de fluorescence et non linéaire de second harmonique (EFISHG)

La Figure 2. 6 schématise le banc de microscopie corrélative de fluorescence et non linéaire, permettant l'imagerie de l'émission de fluorescence et de génération de second harmonique au sein de micro- et nanostructures induites par irradiations laser femtoseconde. Afin de pouvoir effectuer une analyse corrélative, ces deux images peuvent être observées ensemble ou séparément.

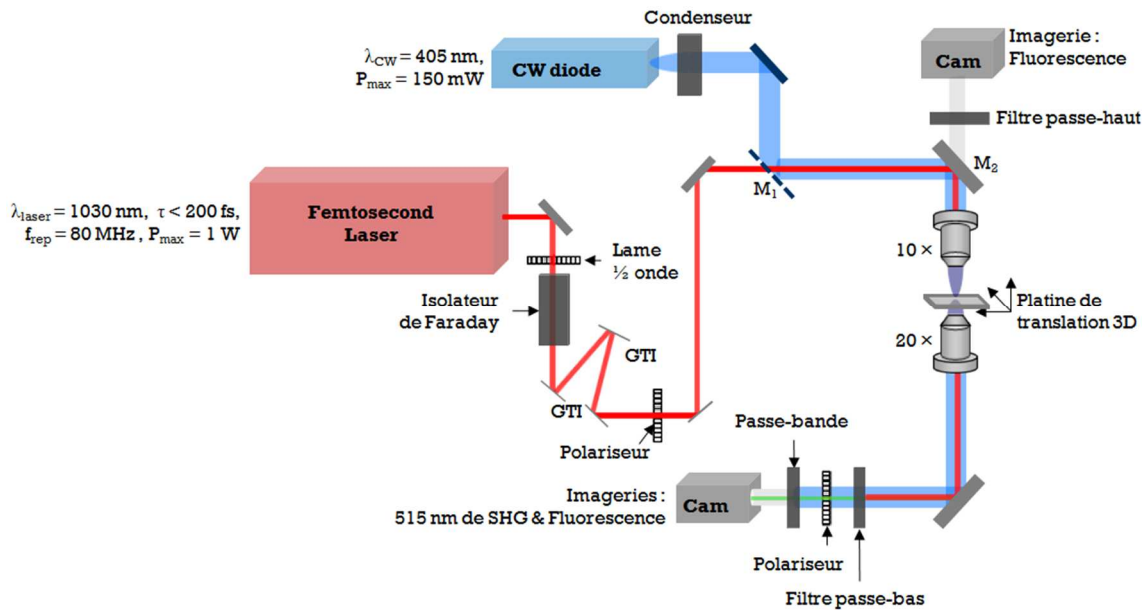


Figure 2. 6. Microscopie d'imagerie corrélative de fluorescence et de doublage en fréquence.

- Imagerie de fluorescence

Les verres étudiés au cours de cette thèse sont dopés au sel d'argent. Dans le régime d'interaction laser-verre employé, les microstructurations fluorescentes formées par irradiation laser femtoseconde sont excitées par une diode laser collimée à $\lambda_x = 405 \text{ nm}$. Cette luminescence est associée à l'excitation d'agrégats d'argent de type Ag_m^{x+} , fournissant une fluorescence large spectre sur tout le visible.

La source d'excitation proche UV, de faible qualité de faisceau, est fournie par une diode Blue-Ray bon marché. Le faisceau collimé, grâce à un condenseur, est tout d'abord injecté sur le chemin optique principal par l'intermédiaire d'un miroir diélectrique, M_1 sur la Figure 2. 6, réfléchissant jusqu'à 420 nm et transparent aux plus hautes longueurs d'onde. Puis le faisceau est focalisé par un objectif 10 × de faible ouverture numérique $NA = 0.25$, assurant une illumination localisée sur quelques microns de diamètre.

L'émission de fluorescence du verre n'étant pas directionnelle, une partie du signal peut être collecté par l'objectif d'injection et imagé par épifluorescence sur la caméra *I2M* située en au-dessus de l'objectif d'injection et équipée d'un objectif réglé à l'infini. Pour cela, la luminescence, située dans la région visible du spectre, passe par le miroir M_2 [Figure 2. 6] semi-transparent aux rayonnements UV-visibles et le filtre passe-haut qui bloque le faisceau d'excitation UV.

L'émission de fluorescence peut aussi passer par un second objectif de collecte en transmission ($20\times$, et d'ouverture numérique $NA = 0.2$), dans le but d'imager les structures sur une seconde caméra de haute sensibilité (*Hamamatsu – C4742-95*, refroidie par effet Peltier), positionnée après un filtre passe-bande centré autour 520 nm bloquant encore une fois le faisceau d'excitation UV. La focalisation et la mise au point de l'image, sur cette caméra, sont réalisées grâce à l'objectif de collecte monté sur une platine XYZ mécanique *Newport*.

- Imagerie non linéaire de second harmonique

Les matrices vitreuses sont des milieux centrosymétriques, avec une valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux nulle par symétrie, et donc un tenseur polaire de rang trois associé $\chi^{(2)} = 0$, ce qui interdit la génération de second harmonique. Cependant, il est possible d'engendrer par irradiation laser femtoseconde, une polarisation locale de la structure vitreuse. Une séparation de charge d'espace statique et pérenne, figé dans le matériau induit ainsi la création d'un champ électrique permanent localisé intense \vec{E}_{DC} , qui engendre une susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective, et de tenseur associé $\chi_{eff}^{(2)} \neq 0$. Ceci est permis grâce au couplage électro-optique d'un tel champ statique enterré \vec{E}_{DC} avec la susceptibilité non linéaire d'ordre trois, décrite par un tenseur polaire de rang quatre, intrinsèquement non nul, noté $\chi^{(3)}$ [59].

$$\chi_{eff}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 3 \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \times E_{DC} \quad [2. 3]$$

Dans ces conditions, la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ est homogène spatialement dans le verre, tandis que le champ enterré \vec{E}_{DC} présente une distribution spatiale résultante de l'irradiation laser. La susceptibilité non linéaire effective résultante $\chi_{eff}^{(2)}$ présente donc une distribution spatiale portée directement par le champ enterré. Ainsi, une telle distribution de susceptibilité non linéaire $\chi_{eff}^{(2)}$ peut être sondée par un faisceau laser femtoseconde faiblement focalisé, grâce à la génération d'un signal de second harmonique EFISHG, c'est-à-dire de fréquence optique double (ou de longueur d'onde moitié).

Ce phénomène non linéaire est généré lorsque l'intensité, au niveau des microstructures, est suffisamment grande pour avoir une génération de second harmonique détectable, mais pas trop importante non plus, car une telle mesure ne doit pas conduire à modifier les structures, c'est-à-dire à structurer également l'échantillon. De plus, puisque la génération du signal est extrêmement sensible au positionnement latéral et longitudinal du point de focalisation laser, l'objectif d'injection est maintenu par une monture piézo-électrique permettant un réglage fin selon l'axe de propagation des faisceaux. Le signal EFISHG produit, alors très localisé et de faible intensité, est colinéaire à l'onde laser incidente, récupérant sa divergence et sa phase, permettant une imagerie de second harmonique en transmission.

La source laser femtoseconde utilisée est un *t-Pulse 20 d'Amplitude Systèmes* de caractéristiques écrites en Figure 2. 6. Avant d'atteindre l'objectif d'injection, le faisceau traverse une lame à retard et un isolateur de Faraday⁷ jouant

⁷ L'isolateur de Faraday permet d'assurer une protection efficace contre les réflexions arrières du microscope vers le système laser. Il est fixe et composé d'un rotateur de faraday compris entre deux prismes polarisant de Glan-Taylor qui sont généralement disposés à un angle de 45°. La modulation de la polarisation d'entrée, par la

le rôle de modulateur de puissance. Ce dispositif induit une dispersion spectrale importante qui provoque un élargissement de la durée d'impulsion laser. Cet allongement temporel est partiellement compensé par la dispersion négative introduite grâce aux miroirs GTI, pour *Gires-Tournois Interferometer* en anglais, placés le long du chemin optique principale. Pour des études en polarisation permettant de sonder à l'illumination la nature tensorielle de la réponse non linéaire de doublage de fréquence, un polariseur est positionné avant l'injection du faisceau UV par le miroir M_1 .

Le signal EFISHG n'est imagé que par une seconde caméra en transmission. Le filtre passe-bande, ainsi qu'un filtre passe-bas permet de filtrer le faisceau laser, et de s'assurer d'une imagerie corrélative en transmission portant sur la même plage spectrale, en fluorescence et en imagerie non linéaire, ce qui évite tout artefact potentiellement lié au chromatisme des objectifs et du système de collecte pour l'imagerie. Enfin, un analyseur est placé entre ces filtres afin d'étudier la réponse en polarisation de la génération de second harmonique à son émission. Enfin, le chemin optique est tubé, entre le filtre passe-bande et la caméra, avec un matériau opaque afin d'augmenter la qualité du rapport signal sur bruit de la mesure au niveau du capteur.

Ce microscope sera utilisé pour la caractérisation de nos structurations laser en parties **III. 4. 2. c)** et **IV. 4. 3. c)**.

lame à retard, induit une modulation de la puissance du faisceau en sortie qui est ensuite injectée au reste du microscope.

II. 4. Bibliographie de chapitre

- 52 www.agilent.com/en-us/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir/
- 53 www.horiba.com/scientific/fluorescence-spectroscopy/steady-state/fluorolog/fluorolog-r-our-modular-spectrofluorometer-522/
- 54 www.metricon.com/model-2010-overview/
- 55 www.alfamirage.com/english/support/electronic_densimeter/index.html
- 56 www.fei.com/products/sem/quanta-sem/
- 57 www.fei.com/products/tem/tecnaï/
- 58 www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html
- 59 G. Papon, "Nanostructuration des propriétés optiques linéaires et non linéaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2012)

III.	Formation de nanoréseaux assistée par ions d'argent dans une matrice vitreuse de gallophosphate	47
III. 1.	Introduction.....	47
III. 2.	Théorie de formation des nanoréseaux.....	48
III. 2. 1)	Historique des nanoréseaux	48
III. 2. 2)	Modèle d'incubation proposé par Liang <i>et al.</i>	51
III. 2. 2. a)	Le modèle d'incubation [92, 93].....	51
III. 2. 2. b)	Le modèle de nanoplasmonique [76].....	52
III. 2. 2. c)	Modèle appliqué à l'orientation des nanogratings	54
III. 2. 3)	Mesure et quantification de l'incubation : exemple de la silice.....	57
III. 3.	Matériaux et protocole expérimental	59
III. 3. 1)	La matrice vitreuse gallophosphate et introduction d'ions argent	59
III. 3. 1. a)	Verre gallophosphate de sodium sans dopage : GPN	59
III. 3. 1. b)	Verre gallophosphate de sodium avec dopage : GPN-Ag	60
III. 3. 2)	Structuration laser : dispositif et paramètres d'irradiation	65
III. 3. 2. a)	Equipement et montage expérimental	65
III. 3. 2. b)	Irradiation en fonction de la fluence : inclinaison de l'échantillon.....	66
III. 4.	Résultats et discussions.....	67
III. 4. 1)	Création des nanoréseaux	67
III. 4. 1. a)	Les ordres de grandeurs.....	67
III. 4. 1. b)	Qualité des nanostructures	69
III. 4. 2)	Ordre des processus photochimiques.....	74
III. 4. 2. a)	Formation d'agrégats d'argent.....	74
III. 4. 2. b)	Evolution de la fluorescence.....	76
III. 4. 2. c)	Evolution de la génération de second harmonique.....	80
III. 4. 3)	Seuils en fluence.....	83
III. 4. 3. a)	Evaluation des seuils	83
III. 4. 3. b)	Rôle de la matrice vitreuse	84
III. 4. 4)	Le facteur d'incubation	85
III. 4. 4. a)	Quantification.....	85
III. 4. 4. b)	L'influence du Δk	86
III. 5.	Conclusions et perspectives	88
III. 6.	Bibliographie de chapitre.....	89

III. Formation de nanoréseaux assistée par ions d'argent dans une matrice vitreuse de gallophosphate

III. 1. Introduction

La focalisation d'un faisceau laser femtoseconde est devenu un outil unique pour la fabrication de structures de taille micro- voire nanométrique, permettant l'élaboration de matériaux avancés pour l'optique et le développement de nouvelles briques photoniques. En particulier, les applications des nanoréseaux de volume et de surface sont déjà nombreuses et concernent le stockage de données 3D [60, 61], les cellules solaires [62], la diffusion Raman exaltée par effet de surface [63], la conversion de fréquence [64], la microfluidique [65], la micro- et nano-optique intégrée [66], la réalisation de commutateurs optiques [67], de polariseurs [68, 69, 70], de filtres [71], de guides d'onde [72] et bien d'autres. Différents mécanismes et descriptions de la formation des nanoréseaux de surface ont déjà été proposés dans la littérature [73, 74]. Nous avons choisi de suivre le modèle développé par Liang *et al.* [75] qui combine les effets de nanoplasmonique introduit par Bhardwaj *et al.* [76] et le modèle d'incubation responsable de la décroissance des seuils de dommage avec l'accumulation des impulsions laser. Alors que les nanoréseaux ont très bien été étudiés dans la silice sous différents paramètres laser, cette matrice ne peut contenir qu'une très faible quantité d'ions argent [77] ce qui empêche d'envisager de pouvoir photo-sensibiliser ce verre. Les matrices de gallophosphate peuvent quant à elles supporter de fortes concentrations d'élément Ag^+ , autorisant une écriture laser femtoseconde de propriétés optiques linéaires et non linéaires stables de façon pérenne. Ce chapitre cible la photochimie des ions d'argent sous irradiation laser femtoseconde afin d'explorer et d'investiguer la formation des nanoréseaux.

La première partie retrace l'historique de la formation des nanoréseaux assistés par interaction laser-matière, et liste les différentes théories générales associées. De façon plus détaillée, j'expose le modèle d'incubation développé par F. Liang lors de son doctorat [78].

La seconde partie de ce chapitre présente la matrice vitreuse utilisée pour cette étude. On y voit sa fabrication, ainsi que l'introduction d'ions d'argent au sein de la structure, et les caractéristiques physiques et optiques de ces échantillons. Ensuite, les montages expérimentaux sont présentés avec l'équipement utilisé afin de réaliser nos nanoréseaux en surface des échantillons.

La troisième partie est dédiée aux résultats, aux traitements de données et aux discussions que nous avons été capables d'apporter grâce à ce travail de recherche. Enfin nous concluons sur ce projet et envisageons des perspectives en fin de chapitre.

III. 2. Théorie de formation des nanoréseaux

III. 2. 1) Historique des nanoréseaux

Cette branche de l'application laser est la conséquence directe d'un endommagement laser due à des fluences trop importantes. C'est en 1965 que Birnbaum *et al.* observèrent pour la première fois des ondulations, ou *ripples* en anglais, à la surface de différents semi-conducteurs [Figure 3. 1]. Les LIPSS, pour *laser induced periodic surface structures* en anglais, sont aujourd'hui un terme très général permettant de décrire des structures périodiques en surface de matériaux issus d'un rayonnement laser quelconque.

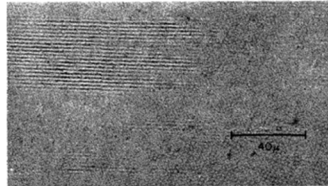
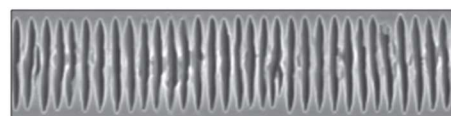


Figure 3. 1. Premières structures périodiques induites par un laser Ruby en surface d'un semi-conducteur de germanium. [78]

Peu après, on nomma LSFLs, pour *low-spatial frequency LIPSS* en anglais, les structures produites grâce à un laser à impulsions de longue durée (milli- voire nanoseconde) et se propageant à incidence normale en surface des échantillons. Ces LSFLs ont une périodicité de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du laser de structuration. À ce jour, la formation des LSFLs est expliquée par un mécanisme d'interaction entre l'onde laser incidente et les ondes de surface diffusées générées par le faisceau de structuration [80, 81, 82, 83].

Avec le développement industriel des lasers à impulsions ultra-courtes (femtoseconde), de nouvelles structures ont été mises en évidence, les HSFLs, pour *high-spatial frequency LIPSS* en anglais. Ces structures sont des LIPSSs dont la périodicité est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du laser de structuration.



E : Champ électrique
S : Direction de déplacement
K : Direction de propagation

$$\mathbf{K} \otimes \mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{S} \rightarrow$$

Figure 3. 2. Exemple de HSFLs, ou nanoréseau, en surface d'une matrice de verre de silice. [75]

Le terme de nanoréseau, ou *nanograting* en anglais, est alors proposé par différents groupes de recherche pour définir les HSFLs induits par la forte focalisation d'un laser femtoseconde en surface, mais aussi en volume d'un matériau.

Afin de comprendre les mécanismes physiques et photochimiques, de nombreuses expériences ont été réalisées incluant la variation des différents paramètres d'écriture laser : longueur d'onde, taux de répétition, durée d'impulsion, polarisation, fluence, énergie, angle d'incidence du laser avec le matériau et profondeur de structuration. Les notions établies ne sont pas nombreuses, cependant la communauté consent à affirmer que les nanostructures

organisées ont dans la majorité des cas observés une orientation perpendiculaire à la polarisation linéaire du champ électrique laser incident [Figure 3. 2] et qu'elles ne sont pas générées dans le cas d'une polarisation laser circulaire. Ces structures se forment généralement dans une gamme d'une énergie par impulsion spécifique. En dessous de cette gamme, la modification est uniforme et au-dessus, les nanostructures s'avèrent désordonnées.

Différentes interprétations ont été proposées pour expliquer le processus de formation des HSFLs. Notamment, leur ressemblance avec la morphologie des nanostructures obtenues après la décharge d'un arc électrique sur des électrodes d'AgCdO [84]. Cela a amené Henyk *et al.* à suggérer que l'ablation par impulsions laser femtoseconde fortement focalisé est le résultat des effets produits par des champs électriques élevés. Lors de l'interaction laser, un nombre important d'électrons est émis formant une surface hautement chargée et présentant un champ électrique estimé à $10^7 - 10^8 V/cm$ [84]. Les espèces ioniques les plus mobiles et positivement chargés sont alors repoussés de la cible. De plus, la mesure de l'énergie cinétique des ions produits par mécanisme d'éjection électrostatique coïncide avec l'estimation d'une température typique d'évaporation plasma, soit $10^4 K$ [84]. La formation des HSFLs retient ainsi le premier modèle de fusion ordonnée et auto-organisée des atomes de surface très mobiles, suite à une émission massive d'ions lors de l'explosion coulombienne de surface.

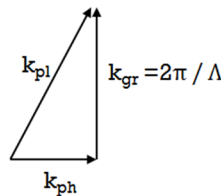


Figure 3. 3. Définition de la période des nanoréseaux Λ par la condition de conservation du moment, c'est-à-dire $k_{gr}^2 = k_{pl}^2 - k_{ph}^2$, en fonction du vecteur d'onde de l'onde laser k_{ph} et du plasma électronique généré k_{pl} . [85]

C'est Shimotsuma *et al.* qui observent en 2003 [85] pour la première fois des nanoréseaux en volume d'une matrice SiO_2 par imagerie électronique des électrons rétrodiffusés et spectroscopie des électrons Auger. La sensibilité de ces techniques de caractérisation vis-à-vis du poids atomique des éléments du matériau d'étude et des variations de densité indique que les nanostructures périodiques considérées correspondent à des régions incluant des défauts d'oxygène [85]. L'imagerie électronique des électrons secondaires ne révèle aucune topologie de surface caractéristique aux précédents HSFLs étudiés avant ceux-là. Comme dans le cas du modèle précédent, la forte focalisation en volume du faisceau laser femtoseconde, et donc l'ionisation multi-photonique, engendre une densité importante d'électrons libres, notamment créée lors du procédé de rupture des liaisons Si-O-Si. Localement, le matériau acquiert les propriétés d'un plasma, générant des liaisons Si-Si et des oxygènes non-pontants et interstitiels [85]. Ces derniers, chargés positivement, sont mobiles et peuvent être repoussés hors des régions de fortes concentrations électroniques. De plus, l'absorption par le plasma du faisceau incident, par Bremsstrahlung inverse par exemple, induit la génération et la vibration d'ondes de densités au sein de ce plasma d'électrons. Ces ondes longitudinales présentent un champ électrique de composante parallèle à la direction de propagation laser [85]. Si elles se propagent dans le plan de la polarisation laser, un couplage initial s'effectue par les inhomogénéités de déplacement des électrons [Figure 3. 3]. Le couplage est ensuite exalté par la périodicité du motif d'interférence entre le champ incident et le champ électrique de l'onde plasma dans le matériau. Ce modèle permet en outre

d'introduire une expression analytique de l'augmentation de la période des nanoréseaux Λ en fonction de la température électronique et de la densité plasma induites.

Cependant, comme le clarifient Bhardwaj *et al.* ces grandeurs qui peuvent être grossièrement approximées et dictées par ce modèle, ne sont pas consistantes avec les valeurs mesurables expérimentalement [76], telles que l'énergie des impulsions laser. Néanmoins, le raisonnement admis par le modèle d'interférence en volume a été repris plusieurs fois pour tenter d'expliquer l'origine des nanoréseaux de surface. Spécifiquement, Huang *et al.* améliorent le modèle de diffusion simple des LSFLs en le combinant à la théorie de Shimotsuma *et al.*, prenant ainsi en compte les effets de résonance de surface [73].

En 2006, Bhardwaj *et al.* suggèrent d'introduire la nanoplasmonique dans les processus de formation des nanoréseaux en volume de matrices vitreuses. Suite à l'interaction laser, la densité électronique augmente au point focal selon le profil gaussien laser. Toutes les inhomogénéités hautement localisées au sein du plasma sous-densifié influencent sa croissance ultérieure, ce qui engendre des exaltations locales du champ électronique dynamique dans le plasma [76]. En effet, ces inhomogénéités provoquent des nano-plasmas représentés par des volumes assimilés, par souci de simplification, à des sphères à limites fixées par un gradient de densité électronique. En nanoplasmonique, l'exaltation électrique près d'une interface métal-diélectrique dépasse la limite de diffraction de la lumière. On peut ainsi présumer que le champ électrique à l'intérieur du nano-plasma peut être concentré sur une échelle nanométrique, menant à un confinement bien en dessous de la longueur d'onde laser utilisée. La Figure 3. 4 schématise le nano-plasma sphérique et décrit les conditions aux limites du champ électrique. Ce champ se trouve alors exalté autour de l'équateur de la sphère et atténué aux pôles, qui sont alignés selon la polarisation linéaire du laser incident [76]. On introduit aussi dans ce modèle la notion d'effet mémoire qui permet une rétroaction positive sur la croissance du nano-plasma avec l'accumulation des impulsions laser. Puisque le nano-plasma n'est pas contraint aux bords de l'équateur, il peut donc croître dans le plan orienté perpendiculairement à la polarisation, jusqu'à ce que la densité d'électrons excède la densité critique électronique, celle-ci étant associée à la fréquence de résonance plasma. Ces nano-plasmas conduisent en définitive à des changements structuraux qui sont imprimés en volume du matériau.

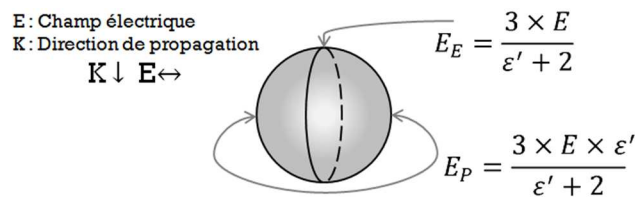


Figure 3. 4. Schéma de l'exaltation du champ autour d'un nano-plasma sphérique. Les champs locaux E_E et E_P , respectivement à l'équateur et aux pôles du plasma, sont ici exprimé en fonction du champ total E et du rapport ϵ' de permittivité entre la nano-sphère et le milieu diélectrique [76].

Ce modèle de nanoplasmonique, qui élucide intelligiblement l'orientation des nanoréseaux, est maintenant repris par un grand nombre de chercheurs au sein de la communauté travaillant sur les HSFLs. Par exemple, Buividas *et al.* l'utilisent afin d'analyser les nanoréseaux de surface. Dans ce nouveau modèle, les nano-sphères apparaissent à une profondeur $z(\mu m) \in [0; 3 \times \lambda]$ sous la surface de l'échantillon [74]. L'ionisation non linéaire et la présence de défauts localement induisent une fois de plus la formation de ces nano-plasmas répartis spatialement de façon

stochastique. La présence d'ensemble de nano-sphères résulte en la formation de nano-plans perpendiculaires à la surface, avec exaltation locale dans le plan considéré. Ces plasmas redirigent alors graduellement la lumière laser incidente selon un plan horizontal à la surface. Tels des miroirs [Figure 3. 5], ils produisent des sortes de réflexions au sein de cavités stationnaires de taille de la demi-longueur d'onde laser. Les nano-plasmas s'amplifient aussi le long de la propagation laser, atteignant éventuellement la surface, et l'ablatent. On fait donc ici état de très petits résonateurs à ondes stationnaires produisant une exaltation de l'ionisation au niveau de ces miroirs plasma. La réflexion de ces nano-plans évolue, impulsions par impulsion, et produit une autoréplication des nanostructures.

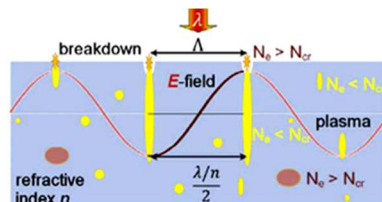


Figure 3. 5. Représentation schématique du modèle de Buivadas *et al.* Formation de nano-plans en dessous de la surface dans un milieu d'indice n , séparé d'une période Λ et définis en fonction des densités plasma N_e et critique N_{cr} respectivement [74].

Ces modèles, et bien d'autres [86, 87, 88, 89, 90, 91], s'avèrent cependant incomplets, voire inexacts, principalement parce qu'ils peinent à expliquer les différentes dépendances des largeurs et espacements des nanoréseaux avec l'accumulation des impulsions laser. Le modèle de nanoplasmonique sera toutefois repris et augmenté par la suite dans la présentation du modèle proposé par Liang *et al.*

III. 2. 2) Modèle d'incubation proposé par Liang *et al.*

Le modèle proposé par Liang *et al.* implique deux aspects déjà traités dans la littérature. La physique derrière la formation des nanoréseaux serait le résultat de l'interaction entre les effets d'incubation [Chap. 0] et les effets de nanoplasmonique [section III. 2. 1)].

III. 2. 2. a) Le modèle d'incubation [92, 93]

Comme présenté dans la section I. 3. 2. a), l'interaction d'une impulsion laser femtoseconde en surface d'un matériau diélectrique engendre de nombreux processus, propulsant alors les électrons de la bande de valence du matériau vers la bande de conduction. Ce plasma d'électrons disparaît en quelques picosecondes dans l'exemple des matrices de silice [94, 95]. Ayant donc un temps de vie très faible, le plasma s'atténue rapidement après une impulsion et bien avant la prochaine ($f_{rep} = 1 \text{ kHz}$). Cependant, lors du déclin de la densité plasma via la recombinaison de paires électron-trou, quelques électrons résistent au processus. Ils sont capturés par les imperfections de structures et les impuretés présentes dans la matrice vitreuse. Lors de l'interaction avec une nouvelle impulsion, ces défauts, dont les états d'énergie sont inférieurs à celui de la bande interdite de la matrice vitreuse, fournissent une contribution énergétique supplémentaire à la nouvelle densité plasma formée. Après un nombre relativement important d'impulsions, il est alors envisageable d'atteindre une densité plasma critique permettant l'ablation du matériau localement en surface.

En conséquence, la densité plasma sous-critique peut être obtenue à des intensités laser relativement plus basses que pour une impulsion unique. Le seuil d'ablation est donc fonction du nombre d'impulsions injectées et de la modification induite accumulée dans le matériau. C'est l'effet mémoire nommé incubation ou encore l'effet d'accumulation « N-sur-1 » que l'on retrouve dans les semi-conducteurs [96, 97] où le processus cumulatif est décrit en termes de stockage d'énergie, de contrainte et de déformation thermiques. Le modèle proposé par Liang *et al.* emploie l'équation modifiée de l'incubation diélectrique [96, 97, 78] :

$$F_N = F_\infty + (F_1 - F_\infty) \times \exp[-k(N - 1)],$$

[3. 1]

$$\forall N \geq 1 \quad \& \quad F_1 > F_\infty$$

où F_1 représente la fluence au seuil d'ablation pour une impulsion unique et F_∞ le seuil réduit après un nombre infini d'impulsions $N = \infty$. La décroissance exponentielle du seuil d'ablation, suite au premier impact, se stabilise avec l'augmentation du nombre d'impulsions. Cette stabilisation, décrite par F_∞ , correspond à la saturation de la concentration de défauts induits avec l'augmentation du nombre d'impulsions. Ainsi, tout nouveau défaut pouvant être créé est en fait compensé par la recombinaison d'un autre défaut de la matrice via annihilation lors d'une impulsion ultérieure [75]. Cela est vrai pour un taux de répétition laser, ainsi qu'une température initiale d'échantillon fixé.

Dans l'équation [3. 1], k est le facteur d'incubation. C'est un paramètre empirique relatif à l'effet mémoire du matériau étudié. Jusqu'à présent, ce paramètre était une grandeur fixe de la matrice vitreuse principalement étudiée dans la littérature, c'est-à-dire la silice. De façon générale, il est légitime de se demander si ce paramètre peut-être modifié et/ou contrôlé par l'ajout d'un dopant extrinsèque. Cette approche n'a jamais été adressée jusqu'à présent. Dans le cas des verres dopés, ce facteur k correspond à la capacité du matériau à réduire son seuil d'ablation et il est donc déterminant pour l'élaboration des nanoréseaux. En effet, si $k \rightarrow 1$, l'incubation est forte et le nombre d'impulsions pour atteindre le seuil d'ablation minimal diminue rapidement avec le nombre d'impulsions. La matrice vitreuse accumule plus facilement les défauts. Si $k = 0$, l'incubation est nulle et pour un nombre d'impulsions infini, le seuil d'ablation reste totalement inchangé : $F_N = F_1$. Dans ce dernier cas, la différence des seuils ($F_1 - F_\infty$), qui quantifie physiquement l'ampleur de l'incubation, vaut alors zéro. C'est le cas-école où tous les électrons du plasma suivent le processus de recombinaison électron-trou.

III. 2. 2. b) Le modèle de nanoplasmonique [76]

Supposons maintenant qu'une courte série d'impulsions laser, d'intensité suffisante, interagit avec la surface du matériau à l'étude. Plus la fluence laser est grande, plus la densité électronique est importante. On crée donc un plasma électronique au centre du faisceau laser statique par rapport à l'échantillon. Au sein de cette zone, les électrons oscillent avec le champ électrique laser et le plasma agit donc comme un dipôle électrique. Le champ total résultant est alors modifié et peut être décrit comme une somme du champ laser et du dipôle induit. (L'évaluation de ce champ total est décrite en référence [78].)

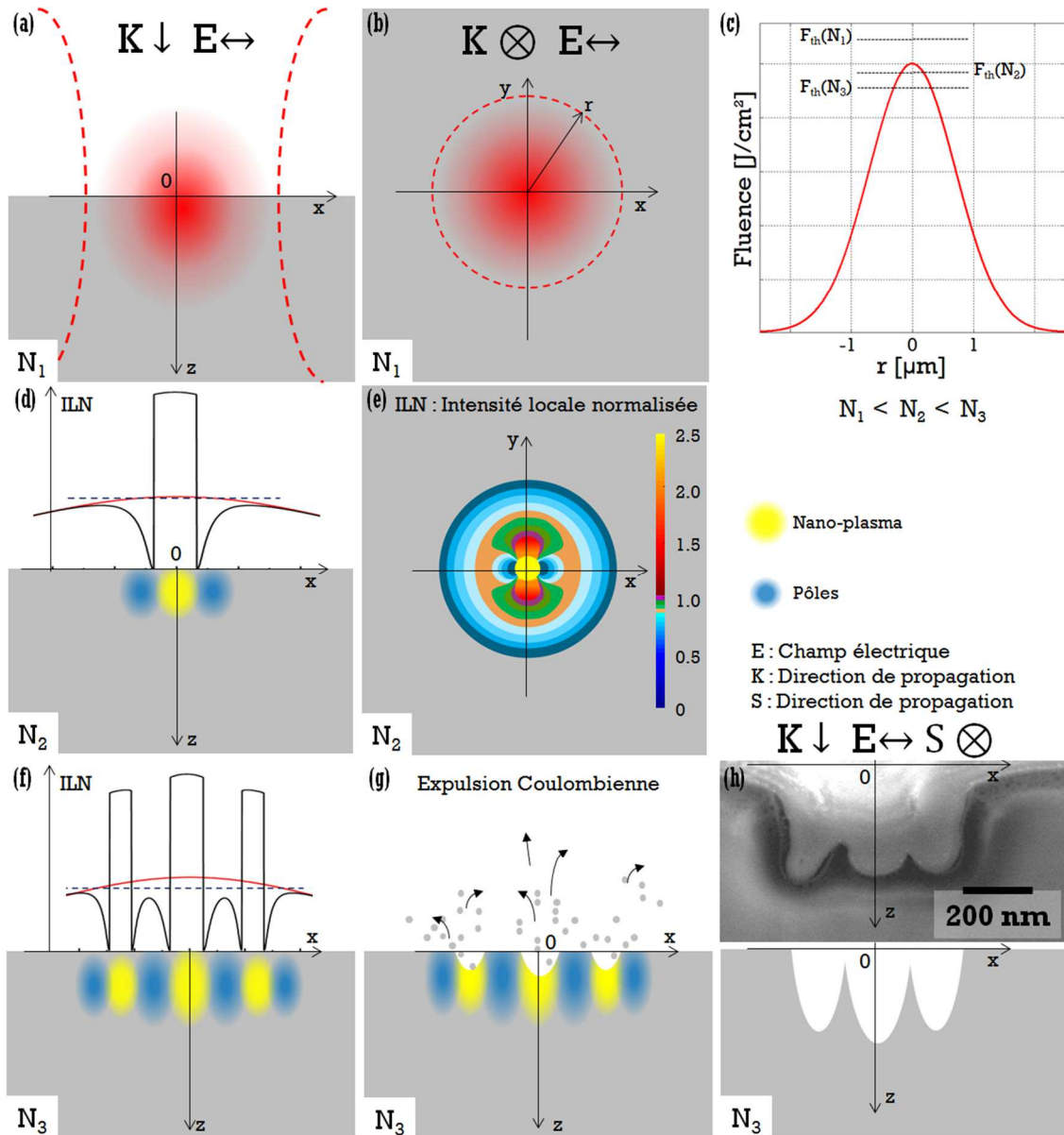


Figure 3. 6. Modèle de formation des nanoréseaux en surface d'un verre par irradiation statique laser femtoseconde (a, b), inspirée du modèle d'incubation de Liang *et al.* [78] prenant en compte les effets de nanoplasmonique (d, e) et d'incubation avec l'augmentation du nombre effectif d'impulsions laser (c). On discrimine le seuil de formation du nano-plasma au sein du matériau (d, f) et l'expulsion coulombienne qui engendre l'ablation du matériau. Le plasma atteint la surface (g) avec une densité d'électron proche de la densité critique plasma. (h) Image SEM d'une coupe transversale de nanoréseaux obtenus en surface d'un échantillon de gallophosphate dopé argent avec une énergie par impulsion $E = 35nJ$ et un espacement entre impulsions $d = 20 nm$.

La Figure 3. 6 grandement inspiré de ce modèle de Liang *et al.*, synthétise l'évolution des nano-plasmas proche de la surface permettant la formation des nanoréseaux. Le graphique en Figure 3. 6 (c) schématise le profil gaussien de la fluence du faisceau laser et la diminution des seuils nécessaires afin de former des nano-plasmas en fonction du nombre effectif d'impulsions via l'effet mémoire du matériau : $N_1 < N_2 < N_3$. Ainsi, en Figure 3. 6 (a) et (b), on

retrouve l'allure de la fluence laser pour un nombre d'impulsions N_1 suffisamment faible tel que la production d'électrons localement n'est pas assez importante pour former des nano-plasmas [Figure 3. 6 (c)].

Les Figure 3. 6 (d) et (e) représentent l'intensité locale normalisée (ILN) résultante, pour un nombre d'impulsions N_2 permettant l'exaltation du champ localement. Contrairement au modèle de Buividas *et al.* qui qualifie la position d'apparition des nano-plasmas comme stochastique [74], le modèle de Liang *et al.* prédit l'emplacement des différents nano-plasmas localisés et leur ordre d'apparition. Dans le cas idéal d'un faisceau laser gaussien et matrice vitreuse parfaits, la génération du premier nano-plasma aura toujours lieu au centre du foyer [98, 99, 100], là où la fluence est la plus importante et où l'accumulation de défauts est la plus significative suite aux N_2 nombre impulsions. D'une part, le plasma agissant comme un dipôle électrique, produit deux pôles de part et d'autre de celui-ci, alignés selon l'axe \vec{x} , c'est-à-dire la direction du champ électrique laser [Figure 3. 6 (d)]. Ces pôles correspondent à une décroissance nette de l'ILN, le matériau n'y est alors quasiment pas modifié par l'interaction des impulsions successives. D'autre part, impulsion après impulsion le matériau est altéré à travers l'effet mémoire et le nano-plasma s'étend selon la direction équatoriale \vec{y} [Figure 3. 6 (e)], perpendiculaire au champ électrique laser.

Eventuellement, le nombre d'impulsions augmentera encore jusqu'à atteindre N_3 assez grand, tel que le seuil en fluence est réduit suffisamment de part et d'autre des pôles permettant la création deux nouveaux renforcements du champ local. Ainsi, les maximums latéraux généreront deux nano-plasmas localisés [Figure 3. 6 (f)] et ensuite des nano-plasmas selon l'axe \vec{y} . Le modèle de Liang *et al.* prévoit, ainsi de suite, la formation de nouveaux couples de nano-plasmas avec l'augmentation du nombre d'impulsions, positionnés soit aux emplacements des maximums locaux, soit aux emplacements des maximums interstitiels, c'est-à-dire entre deux nano-plasmas. Ce modèle permet en effet de retrouver l'évolution des différentes dépendances des largeurs et des espacements des nanoréseaux en fonction de l'accumulation des N impulsions et de la fluence laser.

Inspiré par l'étude de Buividas *et al.* [74], la Figure 3. 6 (g) représente l'élongation des nano-plasmas selon la direction de propagation du faisceau laser \vec{z} . Si le point focal est bien positionné expérimentalement, les nano-plasmas atteignent la surface de l'échantillon avec une densité d'électron très proche de la densité critique plasma, produisant l'explosion coulombienne et l'explosion de phase nécessaires à l'ablation du matériau.

Au cours de cette thèse et des travaux de recherche de Liang *et al.*, l'élaboration des nanoréseaux de surface a toujours été réalisée sous atmosphère et température ambiante. Cependant, il est légitime de se demander en quoi la structuration de surface est-elle affectée par le contrôle de ces paramètres expérimentaux. Par exemple, les phénomènes d'oxydoréduction sont très importants en termes de fabrication et d'évolution d'un réseau vitreux ; une atmosphère oxydante (atmosphère composée principalement d'oxygène) ou réductrice (ex. : hydrogène) altérera certainement l'évolution du plasma en surface des échantillons irradiés.

Après nettoyage des débris de l'ablation sur les nanostructures [partie III. 3. 2. a)], des profils semblables à celui présenté en Figure 3. 6 (h) peuvent être dévoilés. L'image SEM associée correspond ici à des nanostructures réalisées à la surface d'une matrice gallophosphate [partie III. 4. 1. b)].

III. 2. 2. c) Modèle appliqué à l'orientation des nanogratings

Outre le cas statique de l'écriture laser, le modèle décrit le cas spatialement dynamique où le verre à l'étude présente une translation perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau laser. Deux structurations remarquables correspondent au cas où le champ électrique \vec{E} peut être soit perpendiculaire, soit parallèle à la direction de balayage \vec{S} du faisceau laser.

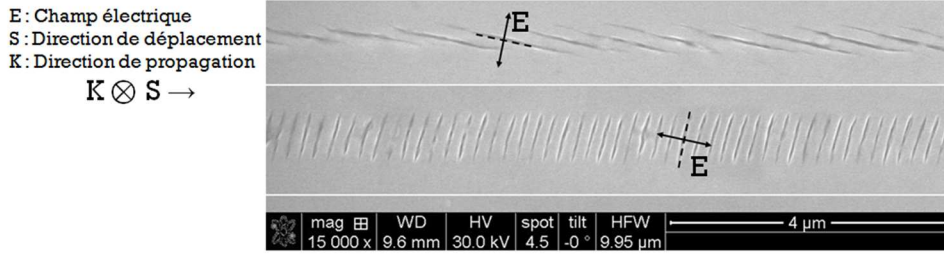


Figure 3. 7. Orientation des nanoréseaux en fonction des paramètres laser. Expérimentalement, il faut être très précis pour obtenir une orientation du champ électrique \vec{E} légèrement inclinée par rapport à l'orientation perpendiculaire \perp et parallèle \parallel à \vec{S} .

- Situation où $\vec{E} \perp \vec{S}$

Les nanoréseaux se prolongent ici le long de la direction de balayage du faisceau laser \vec{S} . On retrouve la symétrie de distribution d'intensité de champ local présenté précédemment dans le cas statique. En effet, les structures observées correspondent directement au renforcement du champ local et l'effet d'autoréplication selon la direction équatoriale. On peut réaliser les mêmes schématisations exposées en Figure 3. 6, en convertissant le nombre injecté d'impulsions N du cas statique par le nombre effectif d'impulsions N_{eff} équivalent défini en équation [3. 4].

On définit tout d'abord des grandeurs relatives au faisceau laser supposé ici gaussien de longueur d'onde λ_{laser} . On pose ω_z le rayon du faisceau en z le long de l'axe optique. Sa variation [3. 2] est déterminée en fonction de l'étrangement du faisceau laser ω_0 en $z = 0$ et de la profondeur de Rayleigh z_r .

$$\omega_z = \omega_0 \times \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad [3. 2]$$

avec,
$$z_r = \pi \times \frac{\omega_0^2}{\lambda_{laser}}$$

Si l'échantillon a une vitesse de déplacement non nulle v par rapport au laser, de taux de répétition τ , l'espacement entre deux impulsions est :

$$d = \frac{v}{\tau} \quad [3. 3]$$

Il est important ici de définir la grandeur ω_s , le rayon du faisceau à la surface d'échantillon de verre irradié par le faisceau laser $\omega_s = \omega_z(z_{surf})$. Idéalement, on essaiera d'obtenir $z_{surf} = 0$.

On obtient alors le nombre effectif d'impulsions N_{eff} tel que :

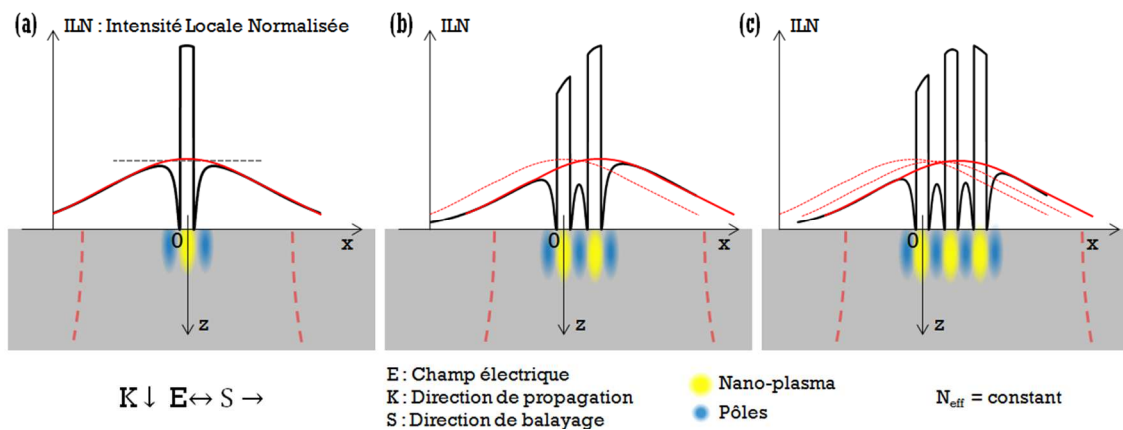
$$N_{eff} = \omega_s \times \frac{\tau}{v} = \frac{\omega_s}{d} \quad [3.4]$$

Dans ce cas, si l'espacement entre les impulsions successives diminue (vitesse lente de translation), le nombre effectif d'impulsions augmente et donc le seuil d'ablation est réduit de surcroît via l'incubation [Figure 3. 6 (c)], permettant alors d'obtenir plus de maximums latéraux et d'induire plus de nano-cratères selon l'axe \vec{x} de la polarisation laser.

Avec ce modèle d'incubation et dans cette configuration de la polarisation laser, on a un nombre impair de cavités, cependant un nombre pair peut être expérimentalement obtenu due à des défauts de la matrice vitreuse ou à une distribution d'intensité imparfaite du faisceau laser. Il apparaît alors une compétition entre les différents maximums locaux influençant les résultats qui pourraient être prédits par des simulations : nombres, largeurs et espacements entre les nano-cratères.

- Situation où $\vec{E} \parallel \vec{S}$

Lorsque le champ électrique \vec{E} est parallèle à la direction de déplacement \vec{S} du faisceau, les nanoréseaux formés sont perpendiculaires à \vec{S} . La symétrie de la distribution de l'ILN, résultante de la formation des nano-plasmas [Figure 3. 6 (d), (e) et (f), Figure 3. 8 (a)], est alors détruite par le déplacement du faisceau. Au fur et à mesure de l'accumulation des N_{eff} impulsions localement, la fluence laser évolue le long de l'axe \vec{x} , générant une modification de l'amplitude et de la position du maximum local par rapport aux pôles des nano-plasmas [Figure 3. 8 (b) et (c)]. Ceux-ci se forment lorsque le maximum latéral prépondérant dépasse le seuil en fluence associé au nombre effectif d'impulsions N_{eff} , imposé par les paramètres d'écriture laser. Les nouveaux nano-cratères engendrés par l'ablation du matériau sont toujours positionnés en avant des impulsions, c'est-à-dire dans la direction du déplacement laser.



De façon générale, on notera que dans les deux cas de polarisation, $\vec{E} \parallel \vec{S}$ et $\vec{E} \perp \vec{S}$, l'équation [3. 1] peut être modifiée par la nouvelle équation de l'incubation diélectrique en termes de déplacement du faisceau laser et donc d'espacement spatial entre les impulsions d :

$$F_{th} = F_{\infty} + (F_1 - F_{\infty}) \times \exp \left[-k \left(\frac{\omega_s}{d} - 1 \right) \right], \quad [3. 5]$$

$$\forall \omega_z \geq d \ \& \ F_1 > F_{\infty}$$

où F_1 reste le seuil en fluence pour une impulsion unique, c'est-à-dire pour un espacement entre impulsions plus grand que la largeur du faisceau laser à la surface de l'échantillon $\omega_s < d$. Le seuil réduit F_{∞} est ici défini comme la valeur atteinte pour un espacement entre les impulsions nulles $d = 0$, correspondant à une irradiation statique.

III. 2. 3) Mesure et quantification de l'incubation : exemple de la silice

La quantification de l'incubation provient de l'évaluation empirique du facteur k . Pour cela, il faut pouvoir tracer la courbe correspondant à l'équation [3. 5], c'est-à-dire $F_{th} \left(\frac{\omega_s}{d} \right)$. En supposant que le faisceau laser est de type gaussien, nous pouvons proposer l'équation suivante exprimant la fluence laser à la surface de l'échantillon $\omega_z = \omega_z(z_{surf})$:

$$F(r, z_{surf}) = F_o \times \frac{\omega_o^2}{\omega_s^2} \times \exp \left(-\frac{2r^2}{\omega_s^2} \right) \quad [3. 6]$$

où r est la variable radiale obtenue à partir du centre de l'axe de propagation du faisceau, z est la distance axiale de l'étranglement du faisceau selon la propagation du faisceau \vec{K} . La fluence maximale de l'impulsion au centre du faisceau à son étranglement est notée $F(0,0) = F_o$. En remplaçant F_o et $F(r, z_{surf})$ par leur expression en fonction des énergies d'impulsions incidentes et de l'énergie seuil d'ablation E_{th} , il vient que :

$$F_o = 2 \times \frac{E_{in}}{\pi \omega_o^2} \quad [3. 7]$$

$$F(r, z_{surf}) = 2 \times \frac{E_{th}}{\pi \omega_s^2}$$

La distance $D = 2 \times r(z_{surf})$ correspond alors à la mesure globale de la largeur de l'empreinte du laser [Figure 3. 9]. Elle peut être exprimée comme une fonction de l'énergie de l'impulsion incidente et du rayon du faisceau à la surface d'échantillon de verre irradié $\omega_s = \omega_z(z_{surf})$:

$$D = \omega_s \sqrt{2 \times \ln \left(\frac{E_{in}}{E_{th}} \right)} \quad [3. 8]$$

$$\forall E_{in} \geq E_{th}$$

L'expérimentateur doit ici réaliser des séries d'écriture laser, en dynamique avec $\vec{E} \perp \vec{S}$. Mesurant D et connaissant E_{in} , il est possible de remonter aux différentes énergies de seuil E_{th} , puis aux seuils en fluences F_{in} pour chacun des nombres effectifs d'impulsions N_{eff} utilisés pour l'écriture. La modélisation des différents points de mesure avec l'équation [3. 5] permet d'ajuster les paramètres libres du modèle, soient F_1 , F_∞ et k .

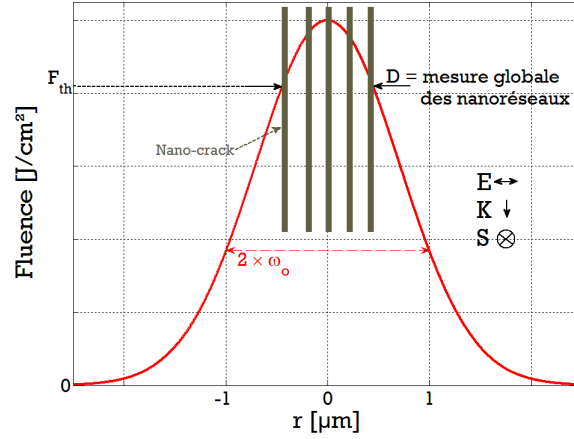


Figure 3. 9. Mesure globale de la largeur de l'empreinte laser à la surface d'un échantillon dans le cas $\vec{E} \perp \vec{S}$.

Ces résultats obtenus dans le cas de la silice [Figure 3. 10] ont permis d'évaluer son effet mémoire et de trouver le facteur d'incubation associé à cette matrice vitreuse.

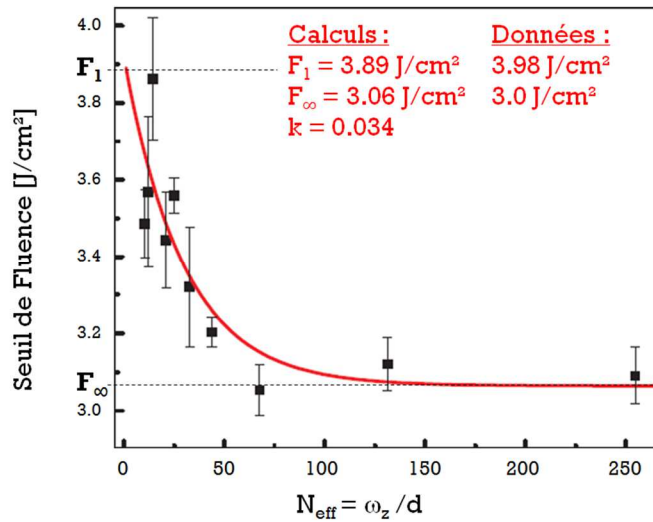


Figure 3. 10. Résultats expérimentaux (carrés noirs) et modélisés (courbe rouge) de l'évolution du seuil en fluence (définie en équation [3. 5]), obtenus par Liang *et al.*, dans le cas de la silice [78].

Cette valeur de $k = 0.034$, semble a priori faible bien que la littérature ne puisse fournir d'autre grandeur de comparaison. La réduction du seuil d'ablation R est ici considéré tel que :

$$R = \frac{F_1 - F_\infty}{F_1} \quad [3. 9]$$

Dans le cas de la silice, cette réduction a été évaluée à $R = 21.3\%$. Liang *et al.* rapportent l'apparition de dommage sur ces nanoréseaux pour une fluence d'impulsion incidente environ 25% plus grande⁸ que le seuil de formation des structures [75].

Ces observations expérimentales ont permis de donner un ordre de grandeur de la fluence nécessaire pour créer des nanoréseaux de qualité. L'énergie incidente d'impulsions E_{in} est alors ajustée en fonction du seuil d'ablation et de l'espacement entre les impulsions employées d .

III. 3. Matériaux et protocole expérimental

III. 3. 1) La matrice vitreuse gallophosphate et introduction d'ions argent

Par souci de simplification, l'incorporation d'ions métalliques au sein de notre matrice vitreuse gallophosphate sera désignée par le terme de « dopage » emprunté à la microélectronique.

III. 3. 1. a) Verre gallophosphate de sodium sans dopage : GPN

Le système de la matrice vitreuse utilisée dans cette étude est $Ga_2O_3-NaPO_3$. Ces verres sont classés dans la catégorie « verres d'oxydes de métaux lourds ». Leur prédominance du contenu en gallium en fait des « gallates ». Ils ont été conçus et étudiés par Patricia Hée au cours de sa thèse en cotutelle entre les laboratoires l'ICMCB à Bordeaux et le COPL à Québec [101, 102].

Les échantillons ont été fabriqués sous atmosphère ambiante par technique conventionnelle de fusion à haute température suivie d'une trempe [partie I. 2. 3)]. Les natures de poudres pures utilisées lors de la synthèse sont l'hexametaphosphate de sodium ($NaPO_3$) et l'oxyde de gallium (Ga_2O_3). Ces poudres sont pesées et mélangées, puis placées dans un creuset en platine puis chauffées jusqu'à 1100 °C. Le mélange fondu est maintenu à cette température maximale pendant 30 minutes. Après la trempe, les échantillons sont recuits pendant 6 heures à une température de 40 °C en dessous de la température de transition vitreuse, enfin refroidis doucement à la température ambiante.

(mol%)	Ga_2O_3	$NaPO_3$
GPN -15	15	85
GPN -20	20	80
GPN -25	25	75

Table 3. 1. Comparaison des proportions des poudres pesées et mélangées pour obtenir différentes matrices vitreuses de gallophosphate.

⁸ Le nombre effectif d'impulsions N_{eff} relatif à cette valeur de pourcentage n'est pas indiqué par l'auteur.

Les verres produits, que l'on nommera par la suite GPN, sont transparents et incolores. Leur faible viscosité permet l'obtention d'échantillons homogènes, c'est-à-dire sans effet de « sirop », ce qui est un critère essentiel afin de maintenir une bonne écriture laser femtoseconde dans tout l'échantillon. Pour les caractérisations, les échantillons sont alors coupés et polis sur deux faces parallèles.

En outre, nous montrerons dans la troisième partie de ce chapitre, que les variations dans la composition de la matrice vitreuse GPN, et plus précisément dans les rapports $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$, importent peu dans l'évaluation de nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons irradié en surface des échantillons de GPN dont les proportions des différents éléments sont nettement différentes. Celles-ci sont listées dans la Table 3. 1.

III. 3. 1. b) Verre gallophosphate de sodium avec dopage : GPN-Ag

À la matrice vitreuse contenant 20 mol% d'oxyde de gallium GPN-20, que l'on nomme par la suite GPN, a été ajouté 3 mol% d'oxyde d'argent Ag_2O lors de la pesée des poudres. Au-delà de ce pourcentage, l'échantillon obtenu n'est plus homogène, et il présente des amas noirs ou légèrement colorés correspondant au surplus d'argent non incorporé dans la matrice. Les proportions de poudres pures utilisées lors de la synthèse de chaque échantillon de verre sont listées dans la Table 3. 2.

(mol%)	Ga_2O_3	NaPO_3	Ag_2O
GPN	20	80	-
GPN-Ag	19.4	77.6	3

Table 3. 2. Comparaison des proportions des poudres pesées et mélangées pour obtenir deux mêmes matrices vitreuses de gallophosphate avec et sans dopage d'oxyde d'argent.

Les compositions réelles des échantillons de verres mesurées par analyse microsonde après fabrication sont présentées à la Table 3. 3.

(mol%)	Ga_2O_3	Na_2O	P_2O_5	Ag_2O
GPN	22.2	28.3	49.4	-
GPN-Ag	22.3	26.7	47.5	3.5

Table 3. 3. Proportions des éléments de compositions des matrices vitreuses de gallophosphate, mesurées par analyse microsonde.

Les décalages des pourcentages en oxydes de gallium et oxydes d'argent entre les Table 3. 2 et la Table 3. 3, sont principalement dus à la perte du phosphate lors de la fusion du mélange dans le four.

- Propriétés thermiques et physiques

Les propriétés thermiques et physiques des deux matériaux GPN et GPN-Ag sont respectivement listées dans la Table 3. 4 et permettent d'examiner en partie l'influence de l'ajout d'oxyde d'argent Ag₂O au sein de la matrice hôte GPN. L'étude de la densité permet d'évaluer la compacité de la structure du réseau vitreux. L'élément argent, de relativement haute masse atomique, augmente la densité et donc, diminue le volume molaire du verre d'oxydes [103], suggérant un meilleur conditionnement des ions d'argent au sein du réseau [103]. Un modèle théorique existe concernant l'introduction d'oxydes de métaux nobles au sein de matrice vitreuse, tel que les verres de borate [104, 105]. Les éléments dopants modifient donc la structure du réseau. Selon l'électronégativité des éléments dopants mis en jeu, les conséquences sur les propriétés physiques ne sont pas toujours les mêmes [103, 105, 106].

	T_g (°C) ± 2 °C	T_x (°C) ± 2 °C	ΔT (°C) ± 2 °C	Densité ± 0.01
GPN	404	450	45	3.03
GPN-Ag	379	456	77	3.11

Table 3. 4. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses de gallophosphate avec et sans dopage d'oxyde d'argent.

Cependant ici, des liaisons covalentes du réseau sont brisées afin de créer les liaisons ioniques métal-oxygènes [107, 108]. Comme les liaisons covalentes sont énergétiquement plus fortes que ces liaisons ioniques, des changements dans le comportement thermique du verre sont observés à la Table 3. 4. En effet, l'ajout d'oxyde d'argent, diminue les températures de transition vitreuse [Table 3. 4] et de fusion (dépendance avec le taux d'insertion d'oxyde d'argent non présenté ici, voir thèse de P. Hée [101]). De plus, la tendance à la cristallisation diminue, augmentant ainsi la stabilité thermique ΔT du verre [Table 3. 4].

- Propriétés optiques

Les irradiations laser s'effectuent à la longueur d'onde $\lambda_{laser} = 800nm$. Pour obtenir les indices optiques des échantillons GPN et GPN-Ag à cette longueur d'onde, les indices de réfraction linéaire [Figure 3. 11] sont mesurés par la technique de couplage de prisme [partie II. 1. 1. c)].

L'indice de réfraction n dépend de la composition du matériau et de la longueur d'onde incidente. Dans le cas d'une onde lumineuse peu intense du spectre électromagnétique visible, la décroissance de l'indice d'un matériau transparent peut se modéliser par l'équation de Sellmeier⁹ à trois termes :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \times \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \times \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \times \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad [3. 10]$$

L'indice de réfraction résulte de la somme des polarisabilités microscopiques des constituants d'une matrice vitreuse. De façon grossière, ces polarisabilités suivent la masse des éléments, qui sont plus sensibles au champ électrique appliqué avec l'augmentation de leur masse. Les indices augmentent donc avec l'ajout d'oxyde d'argent. À la

⁹ $B_{1,2,3}$ et $C_{1,2,3}$ sont les coefficients de Sellmeier propres à chaque matériau.

longueur d'onde $\lambda_{laser} = 800 \text{ nm}$ les indices sont 1.5353 et 1.5416 pour les échantillons GPN et GPN-Ag, respectivement. Cependant, cette très faible variation de 0.0063 permet de s'assurer que le processus d'écriture laser a bien lieu selon des conditions très similaires entre les deux échantillons, c'est-à-dire générer un point focalisation très semblable en géométrie et donc en distribution d'irradiance lors de leur structuration ultérieure par laser femtoseconde.

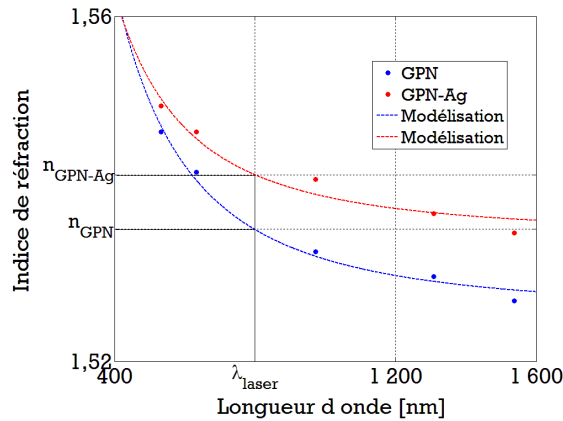


Figure 3. 11. Variation de l'indice de réfraction des échantillons dopé et non dopé à l'argent en fonction de la longueur d'onde, ainsi que la modélisation selon l'équation de Sellmeier.

Le nombre d'Abbe V d'une matrice vitreuse est défini par l'équation [3. 11], et est compris entre 20 et 90 pour les verres d'oxydes.

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad [3. 11]$$

avec n_D à $\lambda = 589,2 \text{ nm}$; n_F à $\lambda = 486,1 \text{ nm}$; n_C à $\lambda = 656,3 \text{ nm}$ ¹⁰

Les résultats obtenus [Table 3. 5] démontrent une faible dispersion chromatique pour ces deux échantillons.

	V	$n(\lambda_{laser} = 800 \text{ nm})$
GPN	47	1.5353
GPN-Ag	64	1.5416

Table 3. 5. Comparaison entre les indices de réfraction et les nombres d'Abbe calculés pour les deux échantillons de verres de gallophosphate avec et sans argent

Le verre avec argent se situe dans la section des verres *crown* sur le diagramme d'Abbe, alors que le verre sans argent est à la limite des sections *flint* et *crown*.

¹⁰ n_D mesuré à la raie D du sodium ; n_F mesuré à la raie F de l'hydrogène ; n_C mesuré à la raie C de l'hydrogène.

○ Absorbance et luminescence

La spectroscopie en transmission des deux verres initiaux, c'est-à-dire non modifiés par irradiation laser, mène à une estimation du coefficient d'absorption linéaire dans la zone UV-Visible.

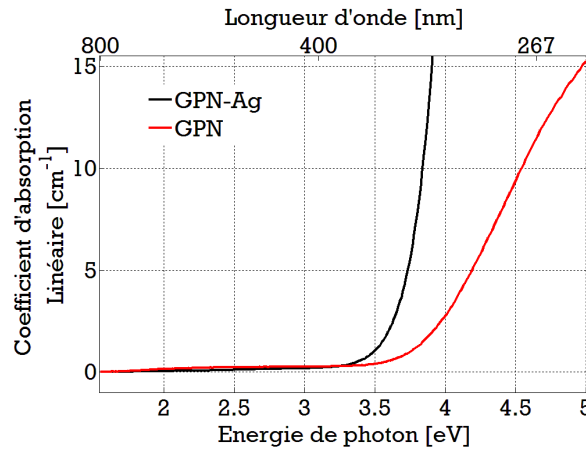


Figure 3. 12. Coefficients d'absorption linéaire des échantillons de GPN et GPN-Ag, ce dernier présentant un front de coupure UV plus bas en énergie qui est dû à l'insertion des ions argent.

Comme présenté sur la Figure 3. 12, le coefficient d'absorption linéaire est quasi nul pour les deux échantillons à la longueur d'onde de structuration λ_{laser} . Cependant, le front de coupure de la matrice vitreuse avec argent [Figure 3. 12, courbe noire] est significativement déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde. La présence de l'argent décale en effet ce front de coupure vers les grandes longueurs d'onde, induisant une réduction de la largeur de bande interdite du verre. Ce décalage suggère que lors de l'irradiation femtoseconde il y aura une absorption non linéaire à trois photons $\lambda_{3\ photons} = 266\text{nm}$ beaucoup plus grande que dans le cas du verre non dopé [Figure 3. 12, courbe rouge] [90, 109].

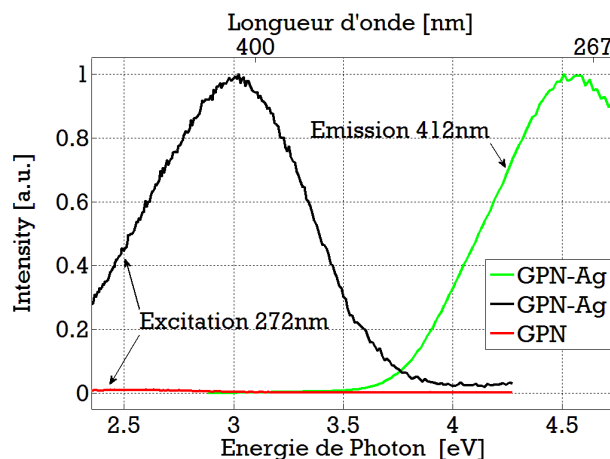


Figure 3. 13. Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence normalisés du verre GPN-Ag, avec une absence totale d'émission dans le cas du verre GPN non dopé.

L'étude en spectroscopie de fluorescence [Figure 3. 13] illustre l'influence du dopage argent sur la luminescence intrinsèque de l'échantillon à l'argent. On observe une forte bande d'excitation centrée sur 272 nm reliée à une large bande d'émission centrée à 412 nm. La matrice vitreuse non dopée ne présente aucune réponse de fluorescence à

ces longueurs d'onde caractéristiques. En effet, un tel comportement de fluorescence est typique de la présence de l'argent sous forme d'ions Ag^+ potentiellement en interaction par paires de type $\{Ag^+ - Ag^+\}$, sans pour autant constituer des agrégats d'argent [110]. La bande d'excitation des ions argent est en réalité directement corrélée au déplacement du front de coupure dans la région UV, présenté en Figure 3. 12.

Les différentes propriétés présentées suggèrent que l'introduction de tels ions dopants sera responsable du renforcement de l'absorption multiphotonique lors de la structuration laser, induisant alors des comportements potentiellement très différents lors des procédés d'écriture laser des nanoréseaux. Une telle influence est ici à l'étude pour la première fois, et fait l'objet des résultats remarquables qui vont être présentés ultérieurement dans ce chapitre.

- Mise en forme des échantillons

Les échantillons GPN et GPN-Ag sont découpés avec la même épaisseur, polis et collés ensemble avec de la colle d'époxy. La surface des échantillons liés est ensuite polie à nouveau pour obtenir une qualité optique et s'assurer que les deux échantillons ont rigoureusement la même surface, afin de pouvoir focaliser dans des conditions rigoureusement identiques sur la surface de chacun des deux échantillons.

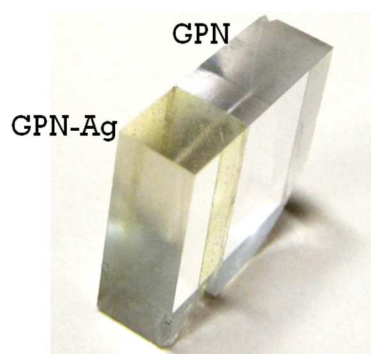


Figure 3. 14. Échantillons de gallophosphate avec et sans argent, assemblés et polis ensemble, assurant l'obtention d'une seule et même surface homogène lors de l'irradiation laser.

Rappelons ici que la fluence laser $F(r, z)$, décrite à l'équation [3. 6], est définie fonction de r la variable radiale à partir du centre de l'axe optique et de z la variable selon la propagation du faisceau laser [Figure 3. 15 (a)]. Par conséquent, la position du point focal par rapport à la surface des échantillons est extrêmement importante si on veut comparer les résultats expérimentaux entre les verres avec et sans dopage argent. Par exemple, les Figure 3. 15 (b) et (c) illustrent deux profils de fluence en surface d'échantillon ne possédant que deux micromètres de différence le long de l'axe optique.

Notons que les deux échantillons, avec et sans ions argent, ont subi exactement les mêmes traitements laser et de caractérisation. Ces conditions expérimentales identiques permettent d'assurer que les différences obtenues entre les nanostructurations ne peuvent être dues qu'à la présence des ions d'argent.

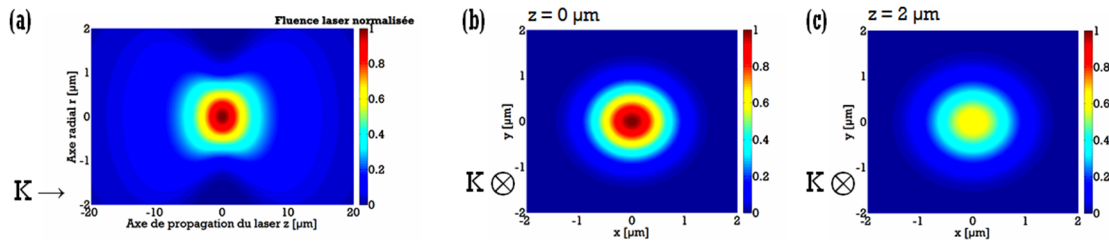


Figure 3. 15. (a) Variation de la fluence d'un faisceau laser gaussien selon l'équation de propagation [3. 6] le long de l'axe optique \vec{z} . Exemple de la comparaison des fluences maximales et des rayons de fluences évalués pour deux échantillons de surface z_{surf} différente : [b] positionnement au niveau de l'étranglement de faisceau ($\omega_s = \omega_0$; $F_s = F_0$) et [c] positionnement à $z = 2 \mu m$, ($\omega_s = 1.12 \times \omega_0$; $F_s = 0.63 \times F_0$).

III. 3. 2) Structuration laser : dispositif et paramètres d'irradiation

III. 3. 2. a) Equipements et montage expérimental

Le faisceau laser utilisé pour structurer nos matrices vitreuses provient du système commercial « Ti:Sapphire chirped-pulse amplification laser system (Spitfire, Spectra-Physics) » produisant des impulsions à un taux de répétition de $f_{rep} = 1kHz$, pour une énergie maximale de 2 mJ à une longueur d'onde centrée sur $\lambda_{laser} = 800nm$. La durée d'impulsion mesurée après le miroir M1 [Figure 3. 16] est de $\tau = 45 fs$.

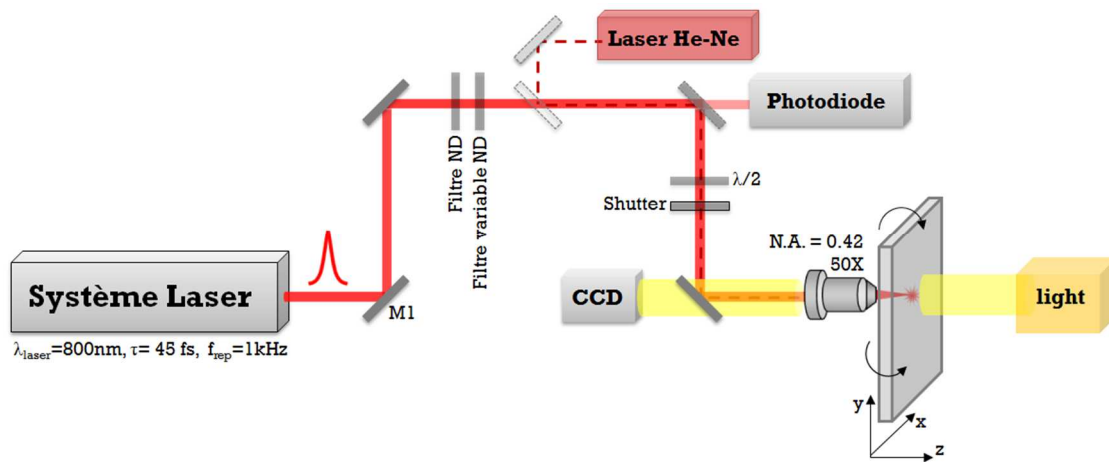


Figure 3. 16. Description du parcours optique du faisceau laser, de la source à la surface de l'échantillon.

Pour chaque condition de structuration laser, le faisceau a été focalisé fortement à la surface avec le même objectif de microscope (Newfocus, 50X, N.A.= 0.42). Cette focalisation peut être ajustée longitudinalement en optimisant la génération de 3^{ème} harmonique à la surface incidente de l'échantillon [75]. Cette technique est valide pour l'échantillon GPN qui autorise un coefficient d'absorption linéaire faible à trois photons. Cependant dans le cas du verre d'argent, nous avons optimisé la focalisation en utilisant la colinéarité d'un faisceau He-Ne d'alignement en réflexion de retour de l'objectif. Le diamètre du point focal est typiquement estimé à $2 \times \omega_0 = 2 \mu m$.

Les échantillons sont montés sur des platines de translations 3D (Melles Griot). Les vitesses d'écriture considérées, avec déplacement de l'échantillon à vitesse constante, allaient de 10 à 100 $\mu\text{m/s}$, permettant une estimation de l'espacement entre les impulsions de 10 à 100 nm et du nombre effectif d'impulsions $N_{eff}(\omega_s = \omega_o)$ de 100 à 10.

On appellera « configuration 1.a) », le cas où le faisceau laser est polarisé linéairement et perpendiculairement à la direction de déplacement de l'échantillon, et « configuration 1.b) » lorsque la polarisation est parallèle à \vec{S} . L'énergie par impulsion $E_{in} = 10 - 100 \text{ nJ}$ est ajustée manuellement et/ou programmée avec une lame demi-onde et un polariseur de Glan. Cette énergie est mesurée au niveau de l'échantillon, après l'objectif de microscope pour la structuration laser.

Après irradiation laser, les échantillons sont nettoyés de façon douce. Ils sont plongés dans un bécher contenant uniquement de l'eau distillée, qui est placé dans un bain ultrason pendant 4 minutes¹¹.

III. 3. 2. b) Irradiation en fonction de la fluence : inclinaison de l'échantillon

Il est possible d'évaluer de façon simple la dépendance en fluence lors de la fabrication des nanoréseaux. En effet, si la position du point focal selon l'axe \vec{z} varie, la demi-largeur du point focal à la surface de l'échantillon ω_s est modifiée, et donc la fluence relative d'injection F_s également.

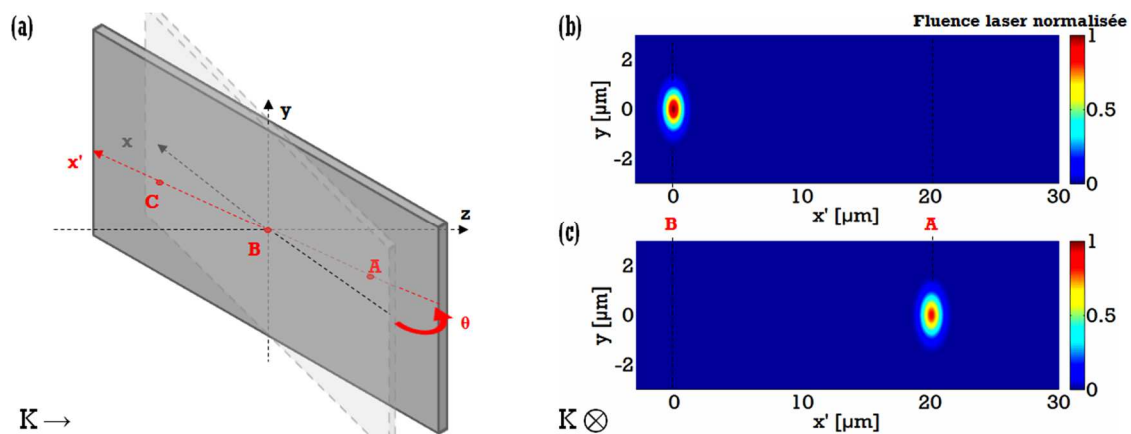


Figure 3. 17. (a) Rotation de l'échantillon d'un angle θ dans le plan (\vec{x}, \vec{z}) et création du nouvel axe relatif à l'échantillon \vec{x}' . Faisceau laser se propageant le long de l'axe \vec{z} à un profil en surface de l'échantillon selon les images (b) et (c) aux positions A et B ; avec $\theta = 5^\circ$, les paramètres d'une impulsion laser au point B seront $\omega_{s-B} = \omega_0$; $F_{s-B} = F_0$, tandis qu'au point A : $\omega_{s-A} = 1.1 \times \omega_0$; $F_{s-A} = 0.8 \times F_0$. Le point A correspond au cas où le point focal se trouve avant l'échantillon. La position C correspond au cas symétrique de A, mais où le point focal est entré en profondeur de l'échantillon.

Pour cela, on appellera « configuration 2. », le cas où nous introduisons un angle θ entre le faisceau et l'échantillon [Figure 3. 17 (a)]. À titre d'exemple, si l'on suppose une variation de 40 μm entre les points A et C sur l'axe \vec{x}' et un

¹¹ Dans le cas des nanoréseaux avec la même méthode sur des échantillons de verre de silice, cette étape requiert un nettoyage plus fort, avec dans une solution diluée d'acide HF placée dans un bain ultrason pendant 4 minutes.

angle $\theta = 5^\circ$, alors la profondeur observée est $z_{obs} = x' \times \sin \theta$. Cela correspond à un déplacement longitudinal d'environ $3.48 \mu\text{m}$. Ainsi, la fluence et le rayon du faisceau laser à la surface de l'échantillon aux points A, B et C sont modifiés. Les Figure 3. 17 (b) et (c) représentent ces grandeurs caractéristiques dans le cas A et B, tels que $\omega_{s-A} = 1.1 \times \omega_{s-B}$ et $F_{s-A} = 0,8 \times F_{s-B}$.

III. 4. Résultats et discussions

III. 4. 1) Création des nanoréseaux

III. 4. 1. a) Les ordres de grandeur

Le modèle proposé par Bhardwaj *et al.* [76], basé sur les effets de nanoplasmonique, propose que l'espacement théorique Λ entre les nanoréseaux corresponde au rapport $\lambda_{laser}/(2 \times n)$, en fonction de la longueur d'onde laser et avec n l'indice du matériau à cette longueur d'onde. Nous avons évalué la valeur de l'indice à environ 1.542 pour les verres GPN-Ag.

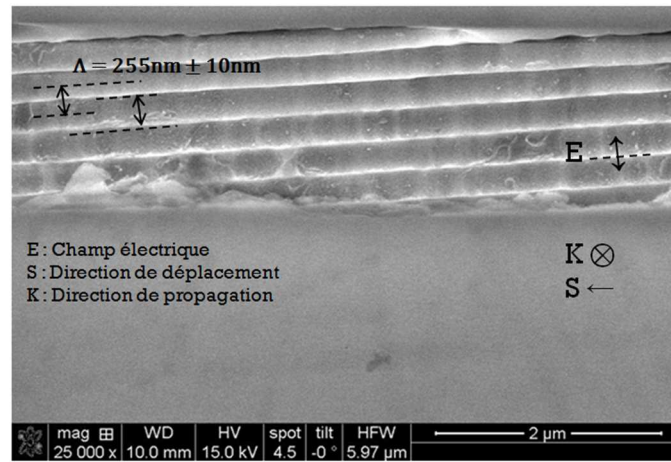


Figure 3. 18. Image SEM et mesure de la largeur d'un nano-cratère d'une structuration réalisée sur des verres de GPN-Ag. La mesure de l'espacement entre les structures est de $\Lambda = 255 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, en accord avec la valeur théorique attendue (au sens de Bhardwaj *et al.*) de 259 nm .

Après calcul et selon ces observations de la littérature, nous pouvons donc nous attendre à des espacements théoriques des structures de $\Lambda_{th}(GPN - Ag) = 259 \text{ nm}$. Et effectivement, les premières irradiations réalisées [Figure 3. 18], ont permis de mesurer l'espacement entre les structures, $\Lambda = 255 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, très proche de la valeur attendue. Quant à l'échantillon GPN sans argent, l'indice de réfraction à λ_{laser} a été évalué à environ 1.535. Bien que cette valeur soit légèrement plus petite, on s'attend à des espacements théoriques du même ordre de grandeur, avec $\Lambda_{th}(GPN) = 260 \text{ nm}$. Malgré ces premiers résultats qui valident l'expression de Bhardwaj *et al.*, le modèle d'incubation développé par Liang *et al.* prédit en plus une évolution de cet espacement Λ entre les nano-cratères, mais aussi de leurs largeurs W . Les expériences sur la silice et les simulations associées montrent une variation décroissante de ces grandeurs avec l'augmentation du nombre d'impulsions N ou N_{eff} .

Afin de retrouver cette tendance décrite par le modèle de Liang *et al.*, mais également pour aller plus loin que la simple estimation moyenne de la périodicité des nanoréseaux, on effectue une transformée de Fourier sur les images SEM de nos structures plus ou moins abimées, de l'échantillon GPN-Ag dans le cas de $\vec{E} \parallel \vec{S}$ [Figure 3. 19 (a) et (d)]. Cette approche permet alors de mettre en évidence tout le spectre des composants de périodicités spatiales constituant les nanoréseaux, pour les différents paramètres d'irradiation. Si les nanoréseaux sont très réguliers et donc de très bonne qualité, le traitement numérique fournit une fréquence spatiale correspondant à une périodicité unique pour chacune des transformées de Fourier réalisées le long de l'axe \vec{y} [Figure 3. 19 (e)]. Au contraire, les irrégularités des nanoréseaux s'examinent à travers l'obtention de spectres multi-fréquences le long de l'axe \vec{y} , comme observé en Figure 3. 19 (b). L'estimation résultante de la moyenne des fréquences spatiales de toutes les transformées sur \vec{y} permet d'approximer l'évolution de ces périodicités, et les erreurs associées sur la mesure expérimentale, en fonction des espacements entre impulsions [Figure 3. 19 (c) et (f)].

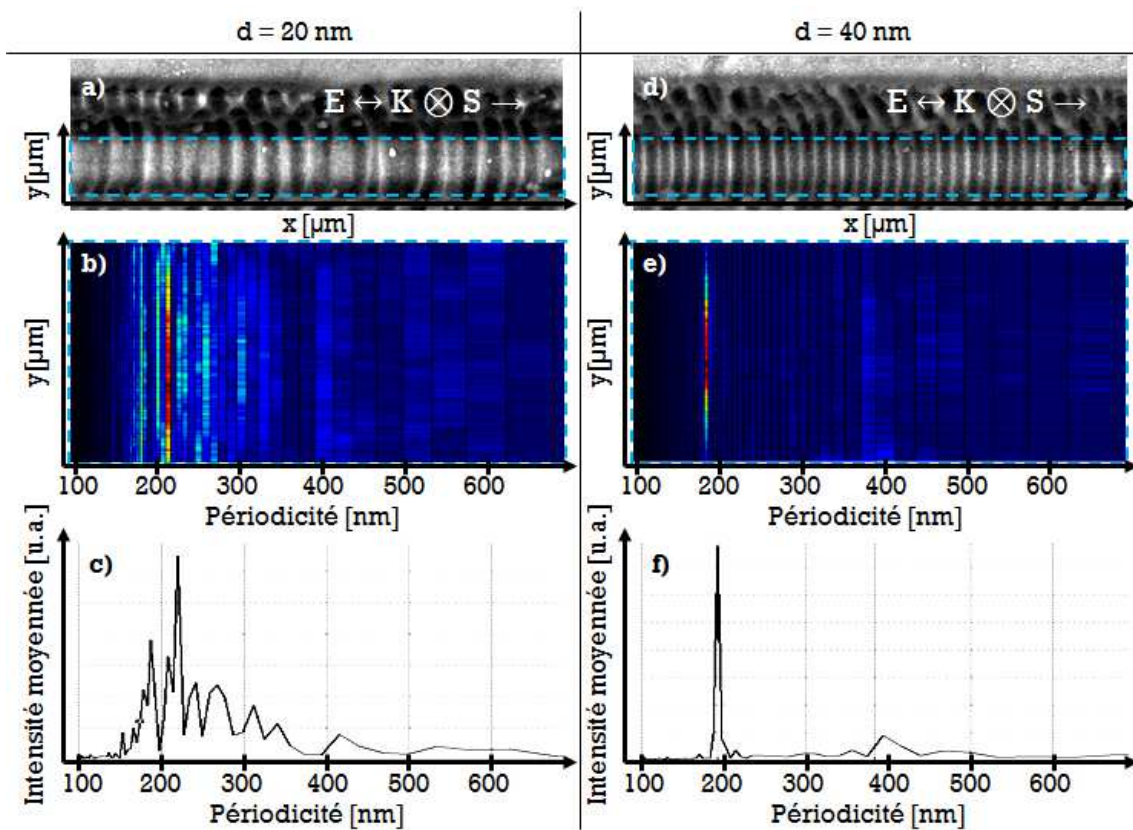


Figure 3. 19. Traitements numériques par transformées de Fourier (TF) effectués sur les images SEM (a, d) sur les nanoréseaux en surface d'un échantillon GPN-Ag, avec $\vec{E} \parallel \vec{S}$ dans le cas d'une énergie par impulsion laser $E = 70 \text{ nJ}$ et un espacement entre impulsions (a, b, c) $d = 20 \text{ nm}$ et (d, e, f) $d = 40 \text{ nm}$. Les TF sont effectuées sur chaque ligne y de la région d'intérêt (cadre pointillé bleu). Cette région est ensuite optimisée pour obtenir une intensité de TF moyennée selon l'axe y , permettant de tracer la courbe expérimentale $\Lambda(d)$ en Figure 3. 20 (b).

La Figure 3. 20 (b) représente la croissance de $\Lambda(\text{GPN} - \text{Ag})$ en fonction de d . Notons que les erreurs estimées sur ces grandeurs sont très larges, à cause de la qualité limitée des nanoréseaux, sûrement due ici à l'énergie d'irradiation utilisée trop importante. Cependant, dans le cas où $d = 40 \text{ nm}$ [Figure 3. 19 (d)], les nanoréseaux sont

particulièrement très ordonnés et propres. La moyenne de ces transformés de Fourier sur le nombre de lignes contenues verticalement dans la zone d'intérêt est spatialement parfaitement répartie [Figure 3. 19 (e)], ce qui livre une périodicité unique avec une largeur de bande étroite telle que $\Lambda(GPN - Ag) = 191.7nm \pm 4.8nm$ [Figure 3. 19 (f)]. L'incertitude ici est uniquement liée au faible échantillonnage limité par la résolution de l'image SEM.

À l'instar de Liang *et al.* pour la silice, grâce au travail expérimental et aux simulations avec de modèle qu'il a développé au cours de sa thèse, nous avons pu estimer la densité plasma ρ_{pl} générée lors de l'interaction laser-verre dans ces conditions d'irradiation. Notons néanmoins que nous n'avons pas inséré la dynamique réelle de l'interaction dans notre code de modélisation, la valeur obtenue n'est donc qu'une approximation : $\rho_{pl} = 2.8 \times 10^{21} cm^{-3}$.

La Figure 3. 20 représente le parallèle entre les résultats expérimentaux de $\Lambda(d)$ présentés en partie en Figure 3. 19 et les simulations effectuées (avec les paramètres expérimentaux accessibles) afin de récupérer les largeurs et les moyennes d'espacement des nano-cratères en fonction des espacements entre impulsions laser, respectivement $W(d)$ [Figure 3. 20 (a)] et $\Lambda(d)$ [Figure 3. 20 (b)].

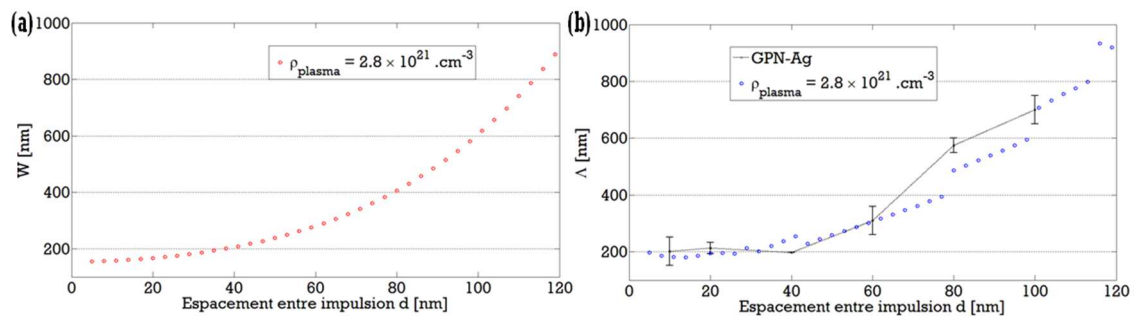


Figure 3. 20. (a) Modélisation des moyennes des largeurs des nano-cratères W et (b) résultats expérimentaux et modélisation des moyennes des espacements entre les nano-cratères Λ , en fonction des espacements entre impulsions d pour une densité plasma fixée ρ ; simulations effectuées avec une énergie par impulsions $E = 70 nJ$, avec les caractéristiques d'indice et de permittivité du verre GPN-AG, avec les paramètres laser présentés en partie III. 4. 3. a) et avec l'équation de décroissance du seuil d'ablation générée en Figure 3. 34 pour les GPN-Ag.

Comparativement aux résultats de la silice présentés en référence [90], les largeurs des nano-cratères W sont de l'ordre de grandeur des espacements Λ des nanoréseaux en surface des échantillons GPN-Ag, comme cela pourrait être le cas en Figure 3. 18.

Tous les résultats de simulations prennent en compte l'équation d'incubation retrouvée en fin de chapitre [partie III. 4. 3. a)]. Cette équation décrit la décroissance du seuil de formation des structures avec la diminution de l'espacement entre les impulsions d , ou augmentation du nombre d'impulsions, engendrant la croissance des paramètres caractéristiques des structures Λ et W [Figure 3. 20].

III. 4. 1. b) Qualité des nanostructures

Pour chacun des échantillons GPN et GPN-Ag, les images SEM en Figure 3. 21 (a) et (b) illustrent l'augmentation du nombre de structures avec l'énergie par impulsion, avec un nombre effectif d'impulsions ou un espacement entre impulsions constant et égal à $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$. En comparant les deux échantillons entre eux, avec et sans dopage argent, on observe une décroissance du seuil de formation des nanoréseaux. Les premiers nano-cratères apparaissent à $E = 45 \text{ nJ}$ pour l'échantillon de GPN et $E = 30 \text{ nJ}$ pour le GPN-Ag.

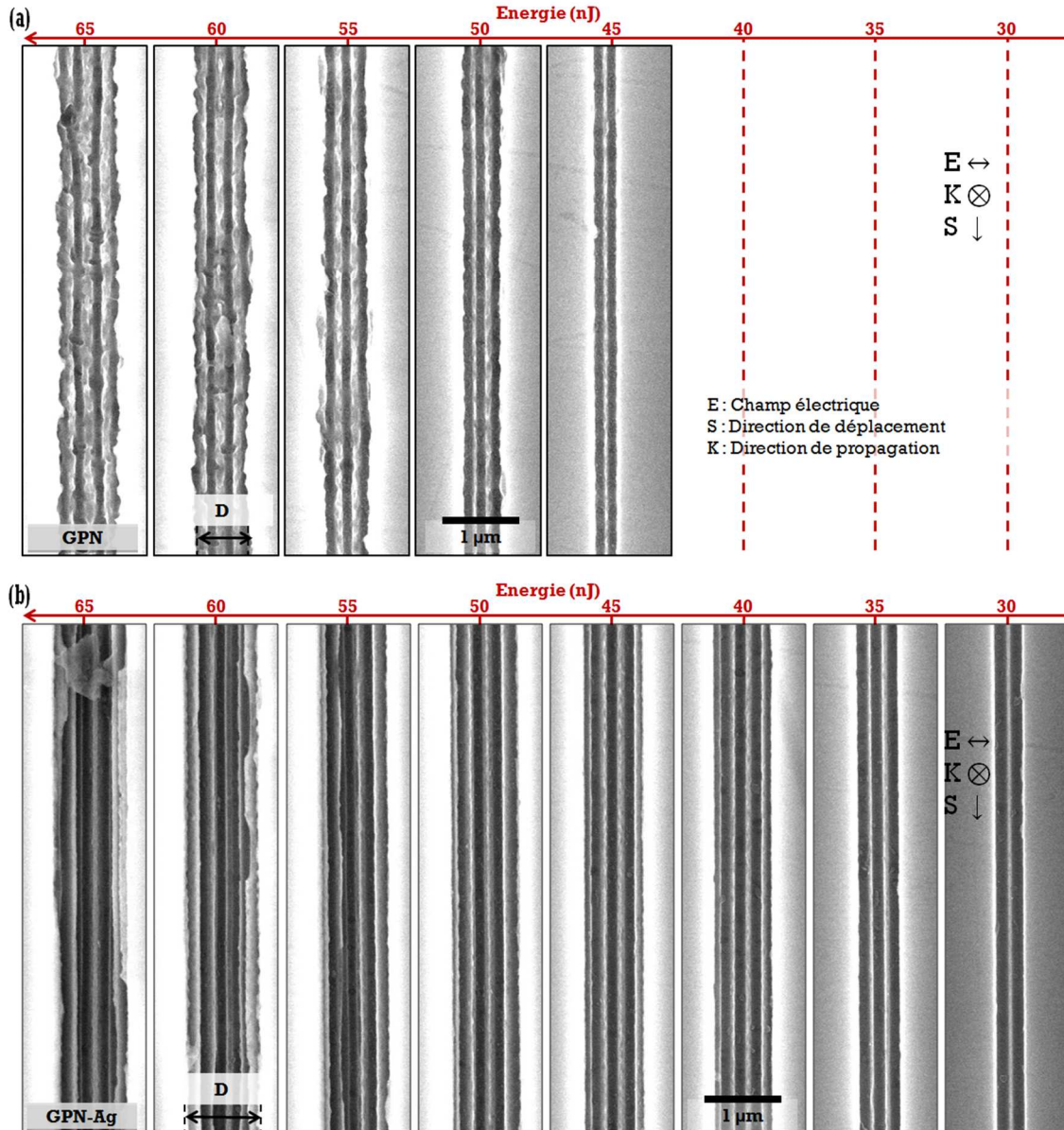


Figure 3. 21. Images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures induites par différentes irradiations laser au-dessus du seuil de dommage en surface de l'échantillon des verres (a) GPN et (b) GPN-Ag [107], avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$.

De plus, leurs aspects sont différents ; les nanoréseaux produits en surface de l'échantillon GPN-Ag sont incroyablement plus lisses et légèrement plus larges que ceux formés sur l'échantillon GPN. On retrouvera cette différence de qualité et de régularité des nanoréseaux dans le cas où $\vec{E} \parallel \vec{S}$ représenté en Figure 3. 22.

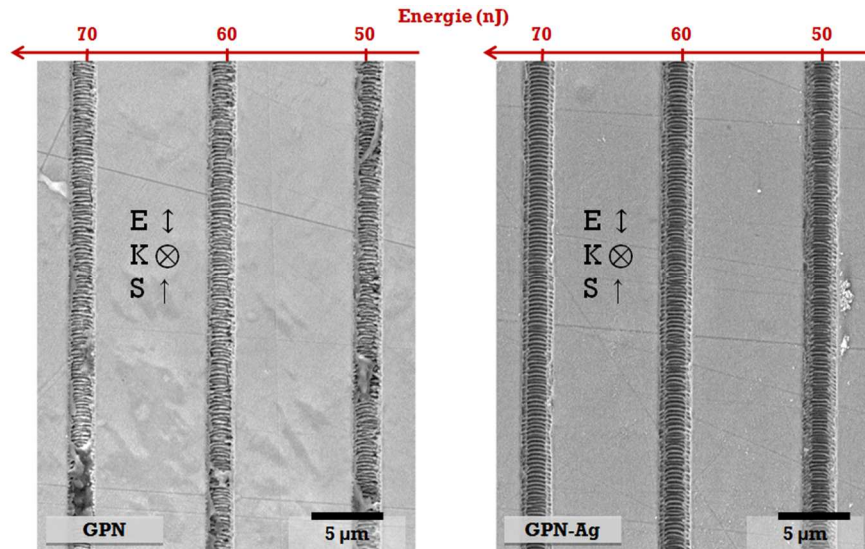


Figure 3. 22. Images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures induites par irradiation en surface de l'échantillon des verres GPN et GPN-Ag, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$, des énergies par impulsion de 50, 60 et 70 nJ et une polarisation laser $\vec{E} \parallel \vec{S}$.

D'autre part, la Figure 3. 23 montre une inclinaison de quelques degrés de l'orientation des nanoréseaux après modification du sens de déplacement du laser \vec{S} . Selon le modèle qui prédit une structuration en nombre impair fixe de cratères, cette inclinaison dévoile l'imperfection du faisceau laser et explique l'apparition de nanostructures en nombre pair de cratères sur la Figure 3. 21.

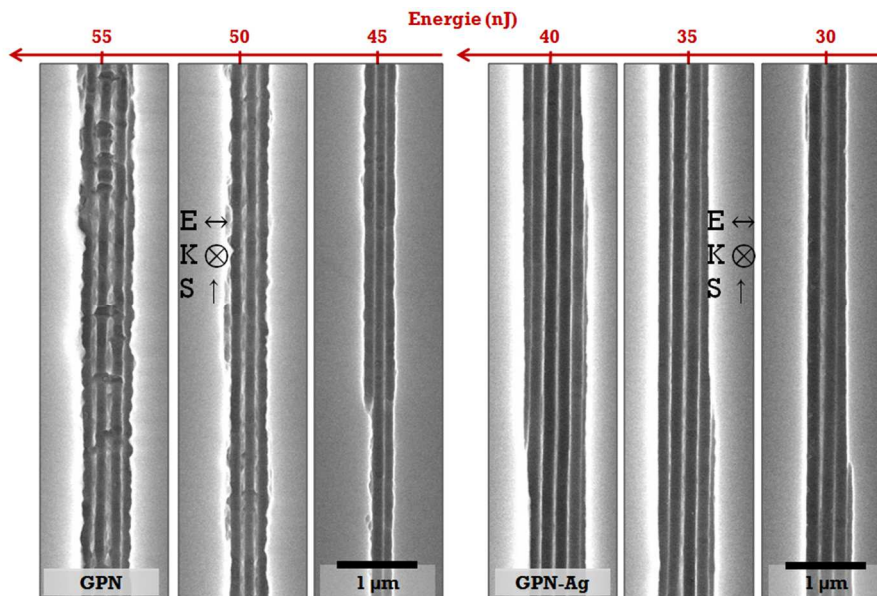


Figure 3. 23. Images SEM des nanostructures en surface de l'échantillon des verres GPN et GPN-Ag, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$. Paramètres de structuration identiques à ceux de la Figure 3. 21, à l'exception l'inversion du sens de déplacement du laser \vec{S} . Apparition d'une inclinaison de l'orientation des nanoréseaux, relative à l'imperfection du faisceau laser utilisé.

L'amélioration de « l'esthétisme » des nanostructures, grâce à l'argent entre les échantillons GPN et GPN-Ag, peut être quantifiée via l'intégration verticale des images SEM exposées à la Figure 3. 21. Pour cela, nous ne travaillons que sur les images à nombre de nano-cratères équivalents. L'intégration numérique de ces images SEM donne accès au profil moyenné $\bar{P}(x)$ des nanoréseaux, ainsi qu'à l'écart-type associé $\sigma(x)$, tous deux défini par les expressions suivantes :

$$\bar{P}(x) = \frac{1}{N_y} \times \sum_{y=1}^{N_y} P_y(x) \quad [3. 12]$$

$$\sigma(x) = \left(\frac{1}{N_y - 1} \times \sum_{y=1}^{N_y} [P_y(x) - \bar{P}(x)]^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad [3. 13]$$

où N_y est le nombre de pixels sur images SEM selon l'axe \vec{y} , c'est-à-dire parallèlement à l'axe de déplacement du laser le long de la ligne structurée.

La Figure 3. 24 représente le profil moyenné des structures $\bar{P}(x)$ avec les limites, haute et basse, correspondantes aux grandeurs $\bar{P}(x) \pm \sigma(x)$. Le cas présenté ici fait état des structurations effectuées avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20nm$ et des énergies laser distinctes. En effet pour obtenir le même nombre de nano-cratères, nous avons choisi de traiter d'une part les énergies $E = 45nJ$ et $E = 30nJ$ pour les échantillons GPN et GPN-Ag respectivement dans le cas de l'obtention de 2 cratères, et d'autre part les énergies $E = 55nJ$ et $E = 35nJ$, pour 3 cratères.

Afin d'évaluer l'amélioration du lissage des nanoréseaux, on calcule l'écart-type moyenné $\bar{\sigma}$, résultant de l'intégration des écarts-types sur l'ensemble du profil, défini par :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N_x} \times \sum_{x=1}^{N_x} \sigma(x) \quad [3. 14]$$

où N_x est le nombre de pixels sur les images SEM selon l'axe \vec{x} , c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe de déplacement du laser, soit parallèle au champ électrique laser [Figure 3. 24].

Ainsi, nous pouvons introduire la notion de facteur de qualité Q_{Ag} correspondant au rapport des écarts-types moyennés obtenus pour les échantillons avec argent $\bar{\sigma}_{GPN-Ag}$ et sans argent $\bar{\sigma}_{GPN}$:

$$Q_{Ag} = \frac{\bar{\sigma}_{GPN}}{\bar{\sigma}_{GPN-Ag}} \quad [3. 15]$$

Cette évaluation mène à une estimation du facteur toujours supérieur à 1, allant même jusqu'à $Q_{Ag} = 2$ pour un nombre de nano-cratères de 3 [Figure 3. 24 (b)], démontrant de façon quantitative l'amélioration de l'homogénéité des nanoréseaux assistés par l'introduction d'argent :

$$Q_{Ag}(2) = 1.1618, \quad Q_{Ag}(3) = 2.0056, \quad Q_{Ag}(5) = 1.3214$$

Les séries d'images en Figure 3. 25 (a) et Figure 3. 25 (b), exhibent les vues de dessus et les profils transverses physiques des nanostructures, un an après l'irradiation laser femtoseconde des échantillons GPN et GPN-Ag respectivement, à vitesse constante. Une telle observation traduit ainsi une bonne stabilité dans le temps de telles structures nanométriques, potentiellement compatible avec la réalisation de dispositifs photoniques robustes basés sur des nanoréseaux.

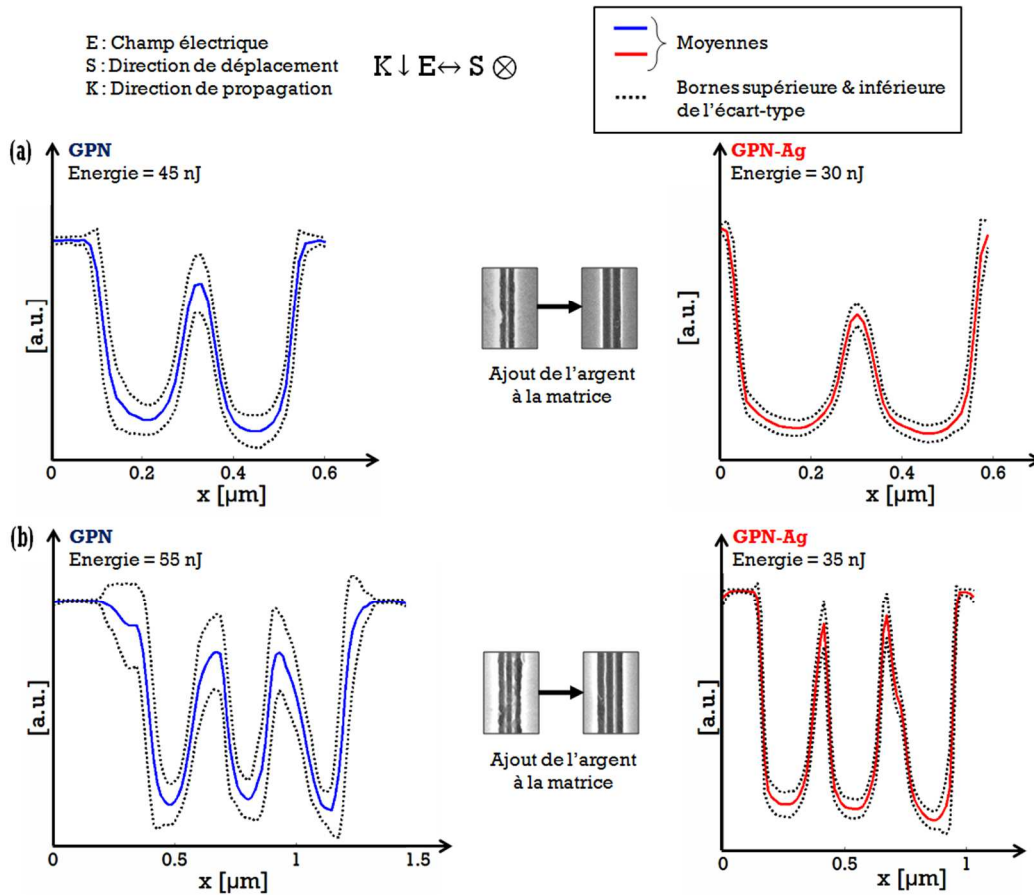


Figure 3. 24. Amélioration de l'homogénéité de profil moyenné des structures $\bar{P}(x)$ des nanoréseaux entre les échantillons de gallophosphate avec (à droite) et sans argent (à gauche), pour les structures à 2 nano-cratères (a) et 3 nano-cratères (b).

Le graphique sur la Figure 3. 25 (c) montre l'évolution croissante des profondeurs des nanostructures avec l'énergie par impulsion utilisée. La profondeur maximale calculée grâce aux images SEM [Figure 3. 25] est de $1.2 \mu\text{m}$, ce qui reste une valeur en dessous du diamètre de point focal minimal à la surface des échantillons, estimé à $2 \times \omega_0 = 2 \mu\text{m}$, assurant ainsi le régime d'interaction laser matière des nanoréseaux définis par le modèle de Liang *et al.* De plus, comme expliqué un peu plus loin [partie III. 4. 4]), le phénomène de nanostructuration est intimement lié au seuil en fluence de l'endommagement de l'échantillon, associé à une vitesse d'irradiation laser précise (c'est-à-dire ici un espacement entre impulsions $d = 20 \text{ nm}$). Or comme l'énergie par impulsion mesurée s'accroît, le volume focal utilisé pour structurer la matière augmente, et donc la profondeur des nanoréseaux augmente.

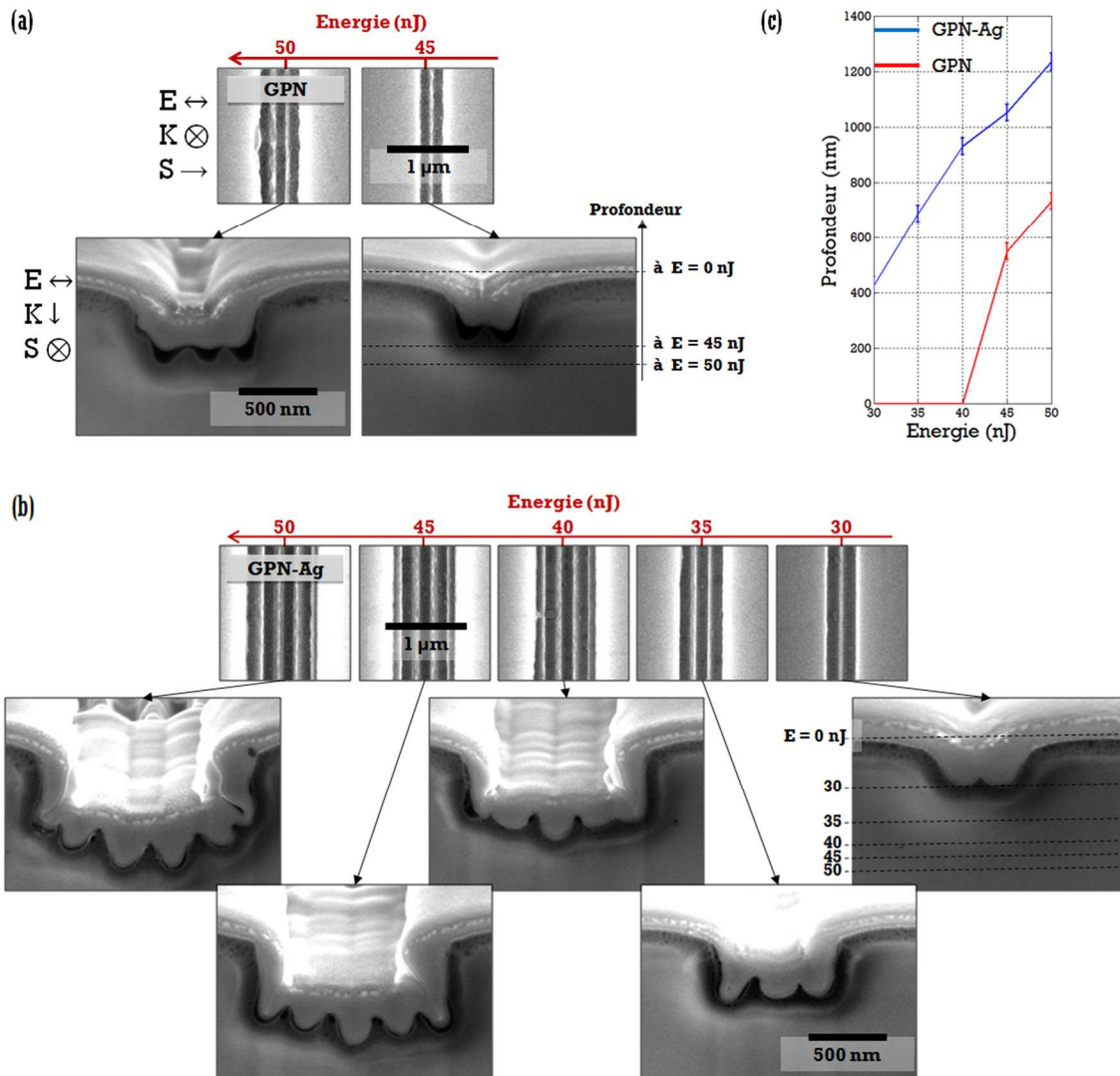


Figure 3. 25. Vue de dessus et vue en coupe transversale des images SEM (en mode d'émission d'électrons secondaires) des nanostructures obtenues un an après structuration laser femtoseconde à vitesse constante d'irradiation ($d = 20nm$) et énergie par impulsions variables, sur échantillon (a) GPN et (b) GPN-Ag. Les images présentent l'évolution de la distribution du nombre de nano-cratères et leur topologie de surface associée, alors que le graphique (c) représente l'augmentation de leur profondeur.

On remarquera de façon annexe que, sur les coupes transversales [Figure 3. 25 (a) et (b)], la couche métallisée d'environ 300 nm déposée à la surface des échantillons, pour effectuer la découpe par focalisation d'un faisceau d'ions (FIB), adhère beaucoup mieux en profondeur sur l'échantillon GPN-Ag. Cela est dû soit à l'ajout de l'argent au sein de cette matrice, soit à la largeur des nano-cratères W , qui se trouve être légèrement plus grande dans le cas de l'échantillon avec argent. Un tel effet potentiel d'amélioration de l'adhérence de dépôt de couches métalliques nanométriques est un point qui mériterait d'être étudié de façon exhaustive à l'avenir, toujours dans la perspective à terme de proposer des structures photoniques robustes en vue d'applications industrielles.

III. 4. 2) Ordre des processus photochimiques

III. 4. 2. a) Formation d'agrégats d'argent

En relation directe avec leur synthèse et leur composition, les verres photo-luminescents n'émettent pas de fluorescence sous excitation proche UV et visible, mais peuvent produire une forte émission de fluorescence après traitement par un rayonnement ionisant. En particulier, les phosphates de zinc contenant des ions argent (PZn-Ag) ont été conçus à l'ICMCB, pour répondre à de la structuration laser femtoseconde [110, 111]. Ils sont constitués d'une matrice vitreuse chimiquement stable face à l'humidité et à l'éclairage environnant. Ils contiennent un élément photosensible qui peut être activé par irradiation laser afin de produire le contraste optique mesurable.

Les études précédentes font état de l'interaction laser femtoseconde proche infrarouge, $\lambda_{laser} = 1.03 \mu m$, focalisé par un objectif de microscope sous la surface de l'échantillon de verre PZn-Ag, et selon la variation de différents paramètres d'irradiation : τ le taux de répétition, N le nombre d'impulsions injectés et I l'irradiance du faisceau définie par :

$$I = \frac{E_{in}}{\tau \times \pi \times \omega_0^2} \quad [3. 16]$$

où E_{in} , τ et ω_0 sont définis dans la partie explicative du montage [partie III. 3. 2. a)]. Ces études ont démontré que l'interaction s'effectue avec une absorption non linéaire à 4 photons [110, 112], à l'intérieur du foyer de focalisation permettant le dépôt d'énergie spatialement localisé en trois dimensions.

Tout d'abord, sous irradiation à fort taux de répétition, $\tau = 10 \text{ MHz}$, l'imagerie en champ clair nous a indiqué la formation d'explosions auréolées de chocs thermiques pour toute irradiance supérieure à $I_{dommage} = 12 \times 10^{12} \text{ W. cm}^{-2}$. On observe un changement d'indice localisé environnant la déflagration du matériau, dans le cas où le nombre d'impulsions est supérieur à $N_{indice} = 10^6$. En dessous de cette irradiance $I_{dommage}$ et de ce nombre d'impulsions N_{indice} , l'observation des modifications du verre (liées à l'interaction laser) s'effectue via l'imagerie de fluorescence par une excitation UV, proche UV ou visible (entre 280 nm et 500 nm). Pour toutes structurations avec une irradiance supérieure à $I_{seuil} \in [8 - 9] \times 10^{12} \text{ W. cm}^{-2}$, et un nombre d'impulsions $N \in [10^4 - 10^5]$, le matériau présente localement une forte émission de fluorescence dans le visible.

Ces structures fluorescentes photo-induites sont composées d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} , avec $m < 10$. Ces composés sont des regroupements nanométriques de quelques atomes métalliques dont les propriétés électroniques et optiques sont fortement dépendantes de leur taille, de leur degré d'ionisation et de leur environnement. Ces agrégats ont des structures de bandes similaires à celles des molécules donc qui peuvent être caractérisées spectralement. En particulier, les recherches effectuées par Syutkin *et al.* [113] dans les verres photo-luminescents ont démontré la présence d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} , tels que Ag_2^+ et Ag_3^{2+} , via l'excitation particulière à 365 nm et 380 nm, avec une émission entre 450 nm et 620 nm [110, 112].

Suite à l'interaction d'une seule impulsion femtoseconde avec un échantillon PZn-Ag, si l'irradiance utilisée dépasse I_{seuil} , la densité électronique générée est suffisante pour réduire en Ag_0 les éléments Ag^+ disponibles au sein de la matrice vitreuse. Ceux-ci s'agrègent ensuite pour former des Ag_2^+ et ainsi de suite, la répétition de la réaction génère les agrégats d'argents. L'augmentation de l'irradiance n'accroît pas le nombre d' Ag_0 réduits par impulsion. Cependant, on accroît le nombre d' Ag_0 produits avec l'augmentation du nombre d'impulsions, jusqu'à ce que le réservoir d'ions Ag^+ disponibles susceptibles d'être réduits se vide significativement (la valeur d'un tel seuil

n'est pas connue précisément à ce jour) induisant une saturation de la formation des agrégats d'argent [110, 112, 119].

La fluorescence a aussi été étudiée en fonction du taux de répétition $\tau \in [10 \text{ kHz}; 10 \text{ MHz}]$, et son intensité décroît dramatiquement avec l'augmentation de ce paramètre [111]. En effet, parce que le régime femtoseconde limite le processus thermique lors de l'irradiation laser, les effets d'accumulation de chaleur dus à un espacement temporel court entre deux impulsions sont importants et assurent ici l'activation thermique d'une part de la diffusion des espèces et d'autre part de la réactivité chimique, afin d'obtenir un nombre suffisant d' Ag_m^{x+} et donc un fort contraste de luminescence. De plus, l'accumulation de chaleur, *via* un taux de répétition élevé, mais surtout le seuil de photodissociation des espèces créées induit une dissolution des espèces, au centre du foyer de focalisation laser, permettant une configuration spatiale en forme d'anneau, si l'irradiation laser est statique, ou en double lignes, si l'irradiation laser est dynamique [110, 112, 114].

Dans notre cas d'étude, l'irradiation laser en surface d'échantillon GPN-Ag autorise la formation d'agrégats d'argent, de la même façon que dans les études précédentes. En effet, la micro-spectroscopie en fluorescence sur des nanoréseaux a permis de retrouver [Figure 3. 26] exactement les bandes d'émission et d'excitation spécifique à la formation d' Ag_m^{x+} , tels que Ag_2^+ et Ag_3^{2+} , décrite dans la littérature. Cependant, parce qu'elles dépendent fortement de leur taille, de leur degré d'ionisation et de leur environnement, il n'est pas aisé d'attribuer ces bandes à des espèces distinctes. L'utilisation ici de la nouvelle matrice GPN obligerait l'exécution de mesures plus poussées, telles que des mesures de temps de vie de la fluorescence ainsi que de la résonance paramétrique électronique [120].

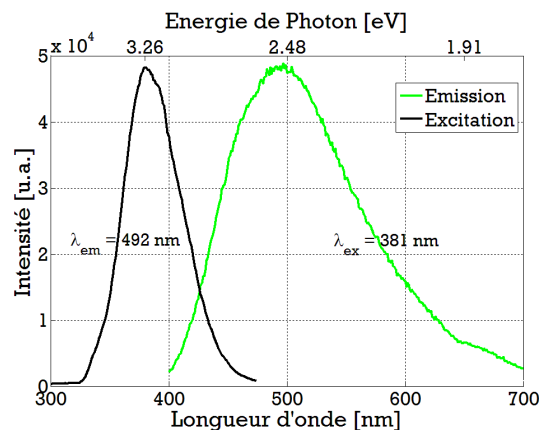


Figure 3. 26. Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence d'un trait d'irradiation laser en surface d'un échantillon de verre GPN-Ag, avec un espacement entre impulsions constant $d = 20 \text{ nm}$ et une énergie par impulsions $E = 50 \text{ nJ}$.

III. 4. 2. b) Évolution de la fluorescence

Les images (a) et (b) en Figure 3. 27 représentent les dommages optiques visibles du matériel en microscopie en champ clair. On retrouve la variation du seuil de dommage entre les échantillons avec et sans argent déjà présentée sur les images SEM [Figure 3. 21].

De plus, puisqu'il est non dopé argent, la structuration laser de l'échantillon GPN n'engendre aucune réponse de fluorescence spécifique [Figure 3. 27 (c)] sous excitation d'une diode laser à $483 \text{ nm} \pm 35 \text{ nm}$. Comparativement, sous les mêmes conditions d'irradiation laser femtoseconde, l'échantillon GPN-Ag présente une émission de fluorescence [Figure 3. 27 (d)] à large bande spectrale s'étendant sur presque tout le visible et avec un maximum à 492 nm [Figure 3. 26], typique de la création d'agrégats d'argent au sein de verres photo-luminescents [112, 114]. Pour une énergie de $E = 10 \text{ nJ}$, aucune fluorescence n'est observée sur l'échantillon GPN-Ag. Une telle irradianse n'est alors pas suffisante pour engendrer des processus photochimiques observables. Pour une énergie de $E = 20 \text{ nJ}$, les agrégats fluorescents apparaissent et cela en dessous de l'énergie nécessaire à la formation des dommages optiques dans cet échantillon. La photo-réactivité (ionisation, activation thermique, mobilité électronique et ionique, réactivité chimique...) des ions argent est donc le premier ensemble de processus apparaissant lors de l'irradiation laser femtoseconde, puisque ceci a lieu avant toute modification significative de la matrice vitreuse telle que la formation des nanoréseaux.

De plus, après calcul selon l'équation [3. 16], on retrouve ici la même gamme d'irradiance pour le seuil de formation des agrégats d'argent définis précédents pour les matrices de phosphates de zinc, pour cette nouvelle matrice vitreuse GPN et malgré la modification des paramètres laser : $I_{seuil} \in [7,1 - 14,1] \times 10^{12} \text{ W. cm}^{-2}$.

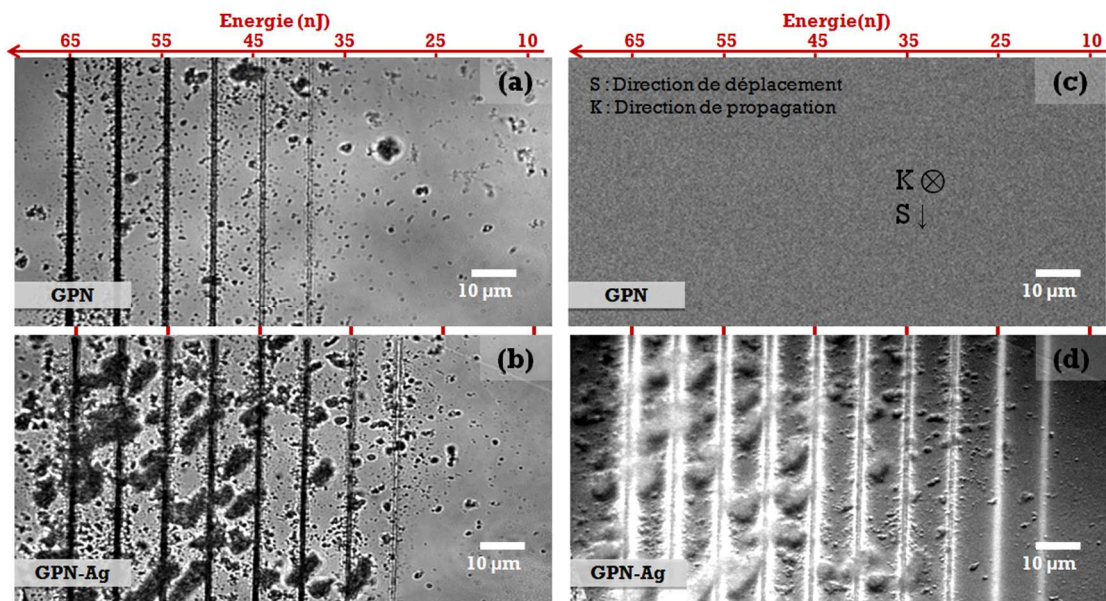


Figure 3. 27. (a, b) Images en champ clair (100X, N.A. = 0.9) des échantillons GPN et GPN-Ag, après nanostructuration en surface, à $d = 20 \text{ nm}$, et avant nettoyage. (c, d) Images équivalentes de fluorescence, avec une excitation large champ par diode laser à $483 \pm 35 \text{ nm}$ et une collection après un filtre passe-bande à $536 \pm 40 \text{ nm}$.

Ainsi la Figure 3. 27 (d) montre une intensification de la fluorescence avec l'augmentation de l'énergie par impulsion employée à la structuration.

La corrélation des imageries [Figure 3. 28] en champ clair, en fluorescence et en SEM d'une irradiation laser en surface d'un échantillon incliné, selon la configuration expérimentale 2 [Figure 3. 17], permet de démontrer la dépendance de formation des nanoréseaux en fonction de la fluence laser. L'énergie utilisée est ici très élevée, $E =$

113 nJ, et donc suffisante pour générer des agrégats d'argent fluorescents tout le long de la ligne d'irradiation laser. On note la production d'une ligne unique et large de fluorescence, contrairement au comportement de double ligne étroite rapporté dans la littérature. Pour chaque condition expérimentale, la Figure 3. 28 (a) montre un trait plein de fluorescence excitée par la diode laser à 483 nm. La forte intensité et la morphologie de la structuration de fluorescence sont ici indépendantes de la polarisation laser de structuration. La Figure 3. 28 (b) de l'imagerie en champ clair, accompagnée de l'émission de fluorescence, permet de corréler la structuration des Ag_m^{x+} et des dommages, tel qu'observé en Figure 3. 27. Enfin, la Figure 3. 28 (c) démontre l'obtention des nanoréseaux exactement au niveau de l'apparition des dommages selon une fluence définie par la position du faisceau laser sur l'axe horizontal \vec{x} [Figure 3. 17].

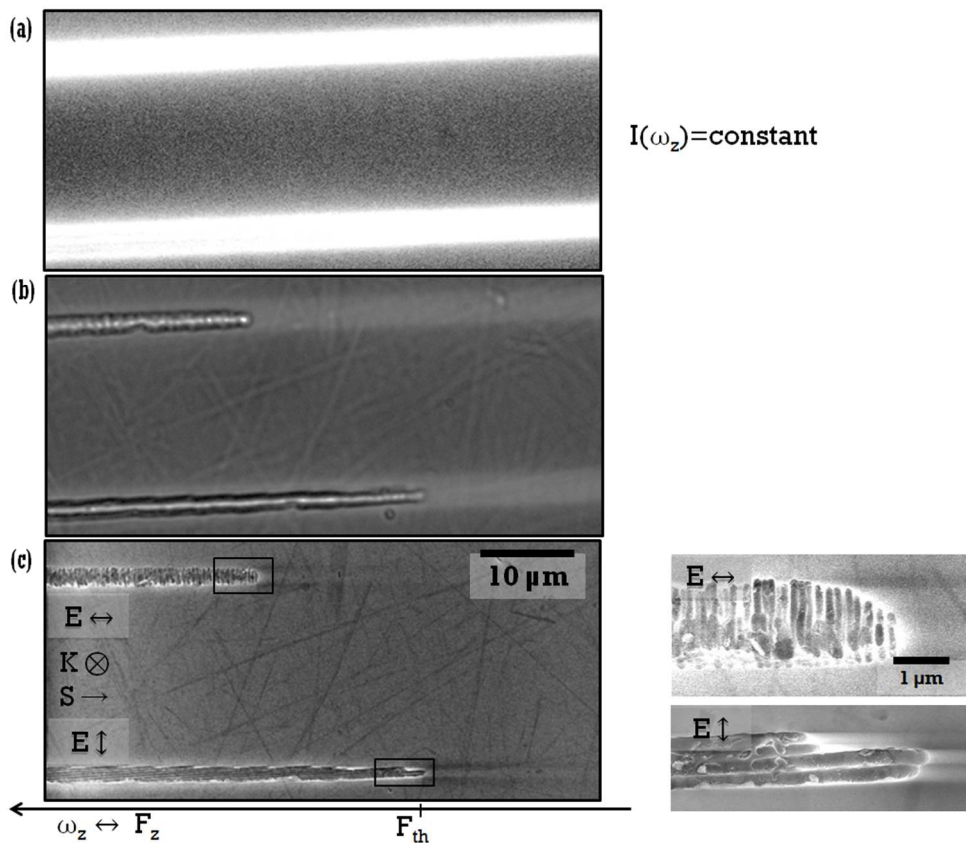


Figure 3. 28. Corrélation d'imageries des nanostructures et des agrégats d'argent généré sur l'échantillon GPN-Ag avec une faible inclinaison de l'échantillon, à $d = 10 \text{ nm}$ et $E = 113 \text{ nJ}$. (a, b) Image en fluorescence (excitation par diode laser à $483 \pm 35 \text{ nm}$ et collection après un filtre passe-bande à $536 \pm 40 \text{ nm}$). (b) Image en champ clair (100X, N.A. = 0.9). (c) Image SEM vérifiant la dépendance en fonction de la fluence et de la polarisation laser lors de la formation des nanoréseaux.

La Figure 3. 29 (a) représente un ensemble de lignes fluorescentes générées avec un espacement entre impulsions constant $d = 20 \text{ nm}$ et en variant l'énergie des impulsions de 10 à 70 nJ. La structuration a été effectuée dans ce cas à un peu plus d'un micromètre en dessous de la surface. Cette expérience nous permet ici de conserver la fluorescence générée à des énergies suffisantes pour ablater le matériau si la structuration a lieu en surface.

Dans cette expérience, on retrouve la même gamme de l'irradiance $I_{seuil} \in [7,1 - 14,1] \times 10^{12} \text{ W. cm}^{-2}$, calculée précédemment, pour le seuil de formation des agrégats d'argent Ag_m^{x+} . Cette gamme de seuils d'irradiance, qui peut être plus finement établie, n'est a priori pas dépendante de la profondeur d'irradiation z sur une dizaine de micromètres en dessous de la surface.

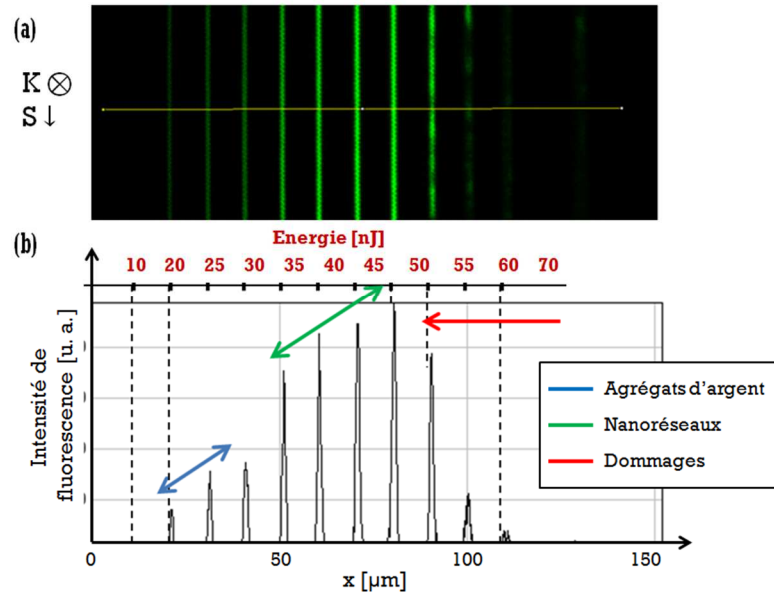


Figure 3. 29. Microscopie confocale de fluorescence (excitation à 405 nm) de structuration laser effectuée sur un échantillon GPN-Ag quelques micromètres en dessous de la surface à énergie par impulsions variables et vitesse d'écriture constante $d = 20 \text{ nm}$: (a) Image de fluorescence et (b) profil horizontal de l'intensité associée.

Ainsi, l'imagerie en Figure 3. 29 (a) résulte de l'excitation d'une diode laser de longueur d'onde 405 nm dans un système d'imagerie confocale. Il apparaît une amplification significative de l'intensité de fluorescence à la limite du seuil de formation des nanoréseaux, entre 30 nJ et 35 nJ [Figure 3. 29 (b)], pouvant suggérer que l'exaltation du champ électrique localement nécessaire à la génération de nanoréseaux et décrit par le modèle de nanoplasmonique, conduit également à une augmentation de production des agrégats d'argent Ag_m^{x+} . Notons également que cette production, bien que beaucoup moins importante, augmente linéairement avec l'énergie par impulsions lors du premier tronçon de 20 nJ à 30 nJ, et du second entre 35 nJ et 50 nJ. Après 55 nJ, la taille des structures s'avère suffisamment large pour atteindre la surface à l'ablater. Le processus d'abrasion éjecte alors la matière vitreuse, et donc les débris de verre et les agrégats d'argent formés. Ces structures endommagées par de trop fortes fluences incidentes sont aussi imagées par microscopie confocale après nettoyage de l'échantillon. L'intensité de fluorescence décroît significativement pour $E > 55 \text{ nJ}$, notamment dus à l'éjection de la matière contenant des espèces fluorescentes induites par laser.

La micro-spectroscopie de fluorescence a été effectuée pour deux cas distincts d'irradiation laser : l'un à énergie par impulsion en dessous du seuil typique de formation des nanoréseaux [Figure 3. 29 (b), flèche bleue] et un autre largement au-dessus de ce seuil [Figure 3. 29 (b), flèche verte]. La Figure 3. 30 met en évidence les profils spectraux des excitations de fluorescence collectées avec une longueur d'onde d'émission maximale à 492 nm [Figure 3. 26]. Sur la Figure 3. 30 (a), on retrouve l'augmentation d'intensité significative entre l'émission de

fluorescence obtenue avant et après formation des nanoréseaux. La normalisation des spectres soumis en Figure 3. 30 (b), montre un décalage vers de plus grandes longueurs d'onde, ce qui peut résulter d'une diminution de l'efficacité de collection du signal. En effet, à spectres d'émission équivalents, il est fort probable que la structuration laser fournisse dans les deux cas la même production d'espèces Ag_m^{x+} . Cependant, la présence des nanoréseaux engendre probablement des pertes dues à des effets de diffusion et diffraction, spécifiquement aux courtes longueurs d'onde (partie bleue du spectre d'émission de fluorescence).

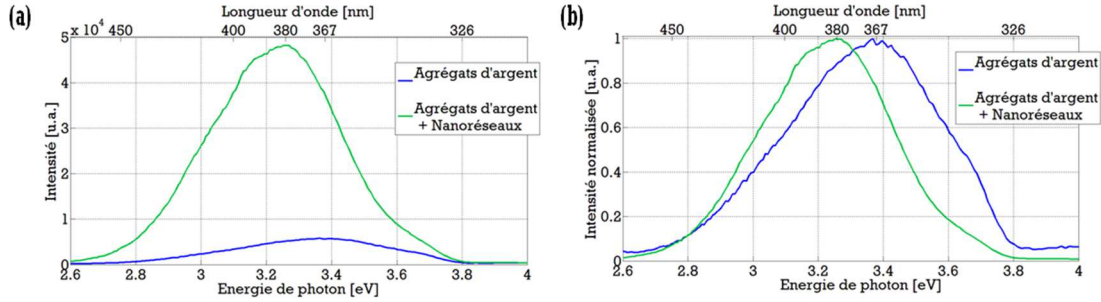


Figure 3. 30. (a) Spectres d'excitation et (b) spectres normalisés d'excitation (émission à 4925 nm) des agrégats d'argent formés par irradiation laser dans l'échantillon GPN-Ag après quelques micromètres en dessous de la surface avec une vitesse d'écriture constante $d = 20 \text{ nm}$ et une énergie par impulsions laser en dessous du seuil de formation des nanoréseaux ($E \approx 20 \text{ nJ}$, courbe bleue) et au-dessus du seuil ($E \approx 50 \text{ nJ}$, courbe verte) (seuil évalué en Figure 3. 33). Le décalage spectral représente probablement les pertes lors de la collection dues aux effets de diffusion et de diffractions engendrés par les nanoréseaux.

Mentionnons ici qu'un traitement thermique de l'échantillon GPN-Ag, légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse [$T_g = 379^\circ\text{C}$], pourrait permettre le développement local de nanoparticules métalliques d'argent à partir des agrégats d'argent produits par irradiation laser [partie IV. 2. 1. b)]. Cependant, l'étude de la permanence géométrique des réseaux d'une part, et le potentiel de conversion des agrégats d'argent en nanoparticules métalliques [partie IV. 4. 1. a)] d'autre part, n'ont pas été réalisées à travers un tel traitement thermique. La production localisée de nanoparticules sur les nanoréseaux reste à ce stade une question ouverte et une extension possible de la thématique de fabrication laser des nanoréseaux.

III. 4. 2. c) Évolution de la génération de second harmonique

Les matrices vitreuses sont des milieux centrosymétriques, avec une valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux nulle, décrit par un tenseur polaire associé $\chi^{(2)} = 0$, ce qui interdit par symétrie la génération de second harmonique. Cependant, comme expliqué dans la partie II. 3 il est possible d'engendrer localement une polarisation pérenne au sein de la matrice vitreuse avec un laser femtoseconde, correspondant à la création localisée d'un champ électrique permanent et intense \vec{E}_{DC} [215, 216]. Une séparation de charge d'espace figée dans le matériau conduit à un signal EFISHG (*electric field induced second harmonic generation* en anglais), due à la création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dite effective, avec un tenseur polaire associé $\chi_{eff}^{(2)} \neq 0$ grâce au couplage électro-optique du champ statique enterré avec la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$:

$$\chi_{eff}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = 3 \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \times E_{DC} \quad [3. 17]$$

Lors de ce procédé EFISHG, la distribution spatiale du tenseur $\chi_{eff}^{(2)}$ est reliée directement à la distribution spatiale du champ électrique enterré \vec{E}_{DC} . Cette propriété non linéaire induite lors de la fabrication de nos nanoréseaux peut être sondée par un faisceau $I_{sonde}(\omega)$ laser femtoseconde faiblement focalisé, menant ainsi à une distribution spatiale de l'émission SHG, décrite par :

$$I(2\omega) \propto |\chi_{eff}^{(2)}|^2 \cdot I_{sonde}^2(\omega) \quad [3. 18]$$

En effet, selon les paramètres d'expérience introduits à la partie II. 3, un faisceau de forme gaussienne est focalisé sur les nanostructures des GPN-Ag illustrées à la Figure 3. 21. Le signal EFISHG est alors collecté en transmission et imagé sur une caméra CCD de haute sensibilité [Figure 3. 31 (a)].

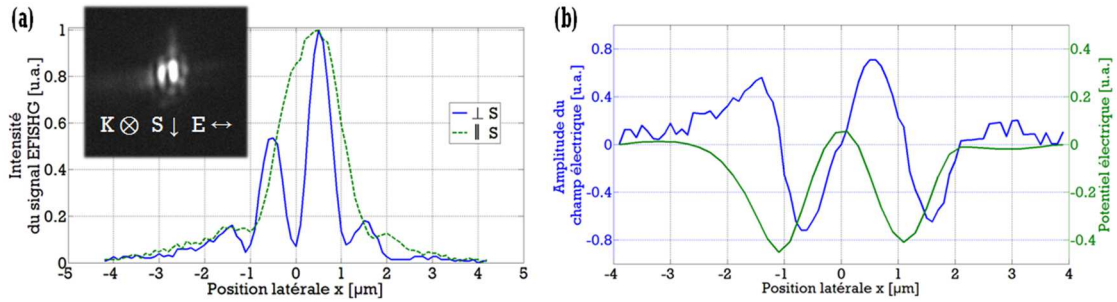


Figure 3. 31. Génération de second harmonique localisé sur une structure linéaire de nanoréseaux à la surface des GPN-Ag, après irradiation, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et énergie par impulsion de 40 nJ [Figure 3. 21]. (a) Profil EFISHG dans la direction parallèle (ligne verte, axe vertical sur la figure insérée) et dans la direction perpendiculaire (ligne bleue, axe horizontal sur la figure insérée) à la structure (collecte sans analyse en polarisation du signal EFISHG); (b) Profils du champ électrique statique enterré \vec{E}_{DC} mesuré perpendiculairement à la structure des nanoréseaux, et du potentiel électrique associé V_{DC} .

La Figure 3. 31 (a) montre les coupes transversales du signal EFISHG selon les axes parallèle et perpendiculaire au sens des nanoréseaux. Le traitement de telles images dans l'axe vertical permet de fournir le comportement en SHG d'une structure invariante par translation dans cette direction. Ceci permet alors de déterminer le profil gaussien au carré $I_{sonde}^2(\omega)$, qui est ensuite utilisé pour évaluer le profil $|\chi_{eff}^{(2)}|^2$ dans la direction dans laquelle ce dernier présente une dépendance spatiale, à savoir selon l'axe horizontal dans notre cas. Le profil du champ \vec{E}_{DC} peut être ensuite calculé par renormalisation des profils transverses horizontaux par le profil gaussien d'illumination, afin d'avoir un profil à illumination incidente constante [Figure 3. 31 (b)]. À l'instar des études précédentes de Papon *et al.* dans les verres de phosphates de zinc à l'argent (PZn-Ag) [216, 119], nous avons dressé le profil de conservation de charge résultant du processus de séparation de charge lors de l'écriture laser [Figure 3. 31 (b)]. Le potentiel électrique associé V_{DC} est alors défini par $\vec{E}_{DC} = -\vec{\nabla}V_{DC}$. Notons que le profil de champ obtenu dans la matrice de gallophosphate est extrêmement similaire au profil obtenu dans les PZn-Ag, suggérant que le processus lié au

phénomène de génération de signal SHG dû à l'insertion d'argent semble s'affranchir majoritairement de l'influence de la matrice. Une donnée manquante à ce stage est l'estimation de l'amplitude de ce champ enterré dans la matrice GPN, en comparaison à la valeur de $10^{8-9} V \cdot m^{-1}$ estimée dans les PZn-Ag [216], en accord avec les valeurs de champs enterrés estimés également dans le cas de structuration thermique par *poling* thermique [217].

Cependant, la distribution de la fluorescence présentée antérieurement indique une ligne unique, principalement localisée au centre du faisceau laser, contrairement aux irradiations laser des échantillons PZn-Ag qui génèrent les deux lignes de fluorescence, séparées par une ligne centrale non ou très faiblement fluorescente au centre du faisceau laser, décrites précédemment dans les phosphates de zinc à l'argent [121, 215]. Ces dernières étaient alors localisées exactement à la position du minimum local du potentiel électrique induit par irradiation laser. Une telle comparaison entre les échantillons de gallophosphate étudiés ici et les précédentes études pourrait suggérer les capacités distinctes des deux matrices vitreuses à stabiliser la formation des Ag_m^{x+} par irradiation laser femtoseconde, avec a priori une séparation de charge d'espace semblable. En effet, les différents comportements d'oxydoréduction des deux matrices sont le paramètre clé à adresser pour une telle observation [216, 218]. Cependant, rappelons que les paramètres d'écriture laser sont très différents pour les deux études, utilisant un laser à taux de répétition bas, $\tau = 1 \text{ kHz}$, pour la formation de nanoréseaux et un laser à taux de répétition élevé pour le cas des structures dans les PZn-Ag. Notons toute fois que la distribution de fluorescence dans les GPN-Ag avec un taux de répétition élevé, $\tau = 9.2 \text{ MHz}$, engendre la même configuration spatiale de double ligne d'émission de fluorescence observée dans les verres de PZn-Ag, prouvant que ces différences de distribution spatiale de fluorescence sont bien liées à des effets d'accumulation des impulsions, en fonction du taux de répétition laser choisi. La distribution spatiale de fluorescence n'est donc significativement pas dépendante des matrices vitreuses elles-mêmes, mais très fortement du régime d'accumulation thermique jouant à la fois sur l'activité de mobilités ioniques, mais aussi de réactivité chimique pour la production d'agrégats.

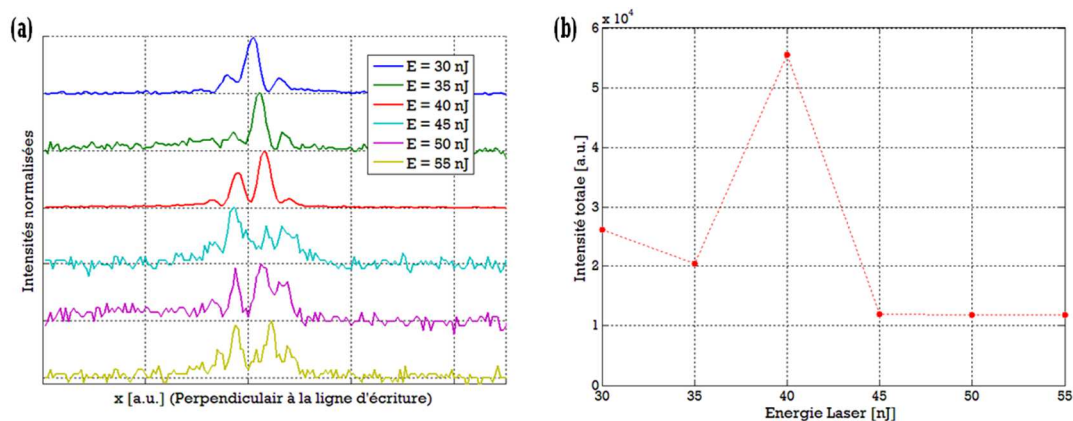


Figure 3. 32. Evolution du signal de génération de second harmonique localisée sur une structure linéaire de nanoréseaux à la surface des GPN-Ag, après irradiation à vitesse constante ($20 \mu\text{m/s}$) et énergie par impulsion variable [Figure 3. 21]. (a) Profil EFISHG dans la direction perpendiculaire aux lignes ; (b) Intensité totale du signal EFISHG.

Les graphiques en Figure 3. 32 présentent les évolutions des signaux EFISHG générés en surface des échantillons GPN-Ag, sur les nanoréseaux. Avec l'augmentation de l'énergie par impulsion, les profils spatiaux EFISHG selon l'axe perpendiculaire aux nanoréseaux [Figure 3. 32 (a)] se dégradent par diffusion et diffraction due à

l'accroissement de la largeur globale de la structuration D et du nombre de nano-cratères obtenus. L'intensité intégrée du signal EFISHG [Figure 3. 32 (a)] semble globalement décroître avec l'énergie de structuration et atteint un minima pour $E = 45 \text{ nJ}$. Toutefois, pour $E = 40 \text{ nJ}$, l'intensité du signal est maximale. Il semblerait que cela soit uniquement dépendant du positionnement extrêmement critique du faisceau sonde au niveau de la ligne de structuration. Dans ce dernier cas, on a réussi à obtenir un profil optimum du signal, alors utilisé dans la Figure 3. 31.

III. 4. 3) Seuils en fluence

III. 4. 3. a) Évaluation des seuils

On rappelle ici que l'obtention de la courbe présentée en Figure 3. 10, des seuils en fluence F_{th} en fonction du nombre (effectif) d'impulsions pour la silice, s'obtient expérimentalement en réalisant des séries d'écriture laser selon une orientation de la polarisation $\vec{E} \perp \vec{S}$. Ceci permet d'assimiler nos irradiations au cas statique dans le modèle de Liang *et al.*

D'une part, la variation des énergies d'injection E_{in} pour un espacement entre impulsions d , et donc un nombre effectif d'impulsions N_{eff} fixe permet de tracer les graphiques tels que celui exposé en Figure 3. 33. Les résultats expérimentaux, pour $d = 20 \text{ nm}$, sont obtenus à partir des mesures globales des empreintes laser en surface des échantillons GPN et GPN-Ag [Figure 3. 21].

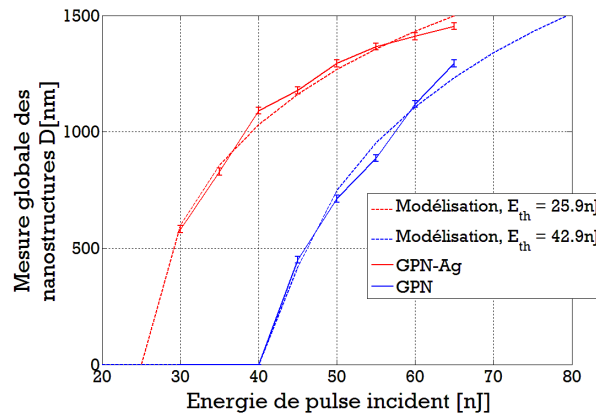


Figure 3. 33. Mesures globales expérimentales (traits pleins) et modélisées (traits pointillés) des largeurs des empreintes laser en surface des échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, obtenues à partir des images SEM présentées en Figure 3. 21, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$.

La modélisation, à partir de l'équation $D(E_{in})$ [3. 8], fournit une valeur du seuil en énergie E_{th} caractéristique de l'échantillon et de l'espacement utilisé entre impulsions. Le rayon du faisceau à la surface des échantillons $\omega_s = \omega_z(z_{surf})$ est aussi retrouvé par cette modélisation. Ces deux grandeurs approximées sont ensuite utilisées dans l'équation $F_{th}(E_{th})$ [3. 5], afin de retrouver la valeur du seuil en fluence F_{th} pour un nombre effectif d'impulsions à déterminer selon le rapport de l'équation [3. 4]. La Table 3. 6 est un exemple des résultats obtenus à partir de la modélisation en Figure 3. 33.

	ω_s	$E_{th}[nJ]$	N_{eff}	$F_{th}[J.cm^{-2}]$
GPN-Ag	1.1	25.9	57	1.36 ± 0.03
GPN	1.3	42.9	60	1.61 ± 0.03

Table 3. 6. Grandeurs obtenues à partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 21, avec un espacement entre impulsions constantes $d = 20 \text{ nm}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$.

Même si les valeurs des rayons du faisceau à la surface des échantillons GPN et GPN-Ag diffèrent d'environ 200 nm, le seuil en fluence du verre avec argent est nettement plus bas que celui de la matrice vitreuse non dopée, confirmant les observations faites précédemment. Cette différence de rayon peut être due à la modélisation, ou à un léger écart entre les mesures expérimentales des énergies d'impulsions et leur valeur réelle. Si l'on génère un tracé selon $D(E_{in})$ [3. 8], en prenant en compte l'énergie seuil $E_{th}(GPN)$ et le rayon $\omega_s(GPN - Ag)$, on s'aperçoit que les mesures globales théoriques des structures à hautes énergies d'injection E_{in} ne diffèrent quasiment pas.

D'autre part, la variation des nombres effectifs d'impulsions N_{eff} permet de calculer les différents seuils F_{th} et ainsi de reconstituer les courbes de décroissance du seuil de formation des nanoréseaux par l'incubation telle que celles présentées sur le graphique en Figure 3. 34.

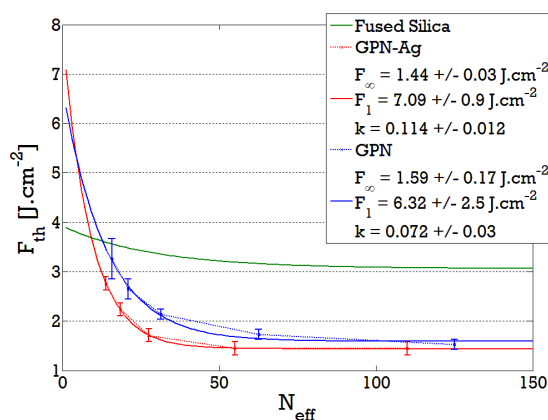


Figure 3. 34. Seuils expérimentaux (traits en pointillé) et modélisés (traits pleins) des échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, en fonction du nombre effectif d'impulsions laser ayant une polarisation $\vec{E} \perp \vec{S}$. Comparaison avec les résultats obtenus avec le cas de la silice (en vert) présentés à la Figure 3. 10 : $F_{\infty} = 3.06 \text{ J.cm}^{-2}$, $F_1 = 3.89 \text{ J.cm}^{-2}$ et $k = 0.034$.

Comme attendu, les valeurs des seuils en fluence des échantillons GPN-Ag sont repérées en dessous des seuils de l'échantillon sans argent [Figure 3. 34].

III. 4. 3. b) Rôle de la matrice vitreuse

Bien que les modélisations présentées dans ce graphique [Figure 3. 34] fournissent un seuil en fluence pour une impulsion laser unique plus élevée dans le cas de l'échantillon GPN-Ag, les séries d'irradiation laser nécessaires, pour

obtenir ces valeurs expérimentales et confirmer ce rapport, n'ont pas été réalisées. Il n'est donc pas tout à fait possible de juger correctement les valeurs modélisées $F_1(GPN)$ et $F_1(GPN - Ag)$.

	GPN-Ag	GPN	Silice
R	79.7 ± 2.1	74.8 ± 7.3	21.3

Table 3. 7. Valeurs des réductions des seuils d'ablation pour les échantillons GPN et GPN-Ag obtenues partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 34. Comparaison avec le cas de la silice dans le modèle de Liang *et al.* [75]

Cependant, les valeurs des incertitudes associées à ces grandeurs permettent de supposer que les seuils en fluence pour une impulsion unique sont définis comme intrinsèques à la matrice vitreuse. Pour affirmer cela, il est plus intéressant de regarder la valeur de la réduction du seuil d'ablation R , introduit en équation [4. 1]. Dans le cas de la matrice avec et sans argent, le rapport est 3.5 fois plus grand que celui de la matrice de verre de silice.

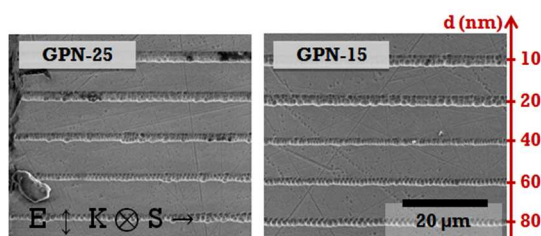


Figure 3. 35. Exemple d'images SEM de structurations induites par irradiation en surface de l'échantillon des verres GPN-25 et GPN-15, avec une énergie par impulsion constante $E = 55 \text{ nJ}$ et une polarisation laser $\vec{E} \perp \vec{S}$.

De plus, les structurations laser en surface d'échantillons de gallophosphate avec différents pourcentages de gallium [Figure 3. 35] n'ont mis à jour aucune variation significative dans les seuils en fluence, telle qu'observée avec l'introduction de l'argent au sein de la matrice vitreuse. De même, des résultats d'imageries SEM n'ont pas montré d'amélioration non plus de la qualité des nanostructures, bien spécifique à l'introduction de l'argent. Nous mettons donc ici une prédominance de l'influence de l'insertion d'ions argent sur l'influence de la composition intrinsèque de la matrice vitreuse.

III. 4. 4) Le facteur d'incubation

III. 4. 4. a) Quantification

Les courbes en Figure 3. 36 représentent les normalisations des modélisations des seuils en fluence F_{th} obtenues en Figure 3. 34, par rapport aux seuils pour une impulsion laser unique F_1 et un nombre d'impulsions infinis F_∞ . On illustre donc l'allure des décroissances des seuils en fluence pour les différents échantillons de gallophosphate et la silice, en fonction de la constante k estimée.

Ce facteur d'incubation k , ou effet mémoire du matériau, représente la vitesse à laquelle les échantillons vont atteindre leur seuil en fluence le plus bas. De façon globale, on peut affirmer que la matrice GPN a un facteur

d'incubation plus grand que celui de la silice. Si l'on interprète cela en termes de recombinaison de paires électrons-trous lors de la décroissance des plasmas générés par l'interaction des impulsions laser au sein du matériau, alors les électrons générés dans les gallophosphates résistent beaucoup plus au processus de recombinaison que dans la silice. Ainsi, les électrons sont capturés plus facilement par les imperfections de structures et les impuretés présentes dans cette matrice vitreuse.

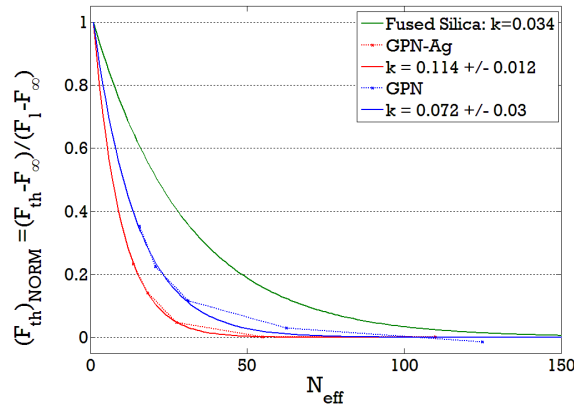


Figure 3. 36. Seuils normalisés en fluence, obtenus à partir de la modélisation des résultats expérimentaux présentés en Figure 3. 34 pour les échantillons GPN-Ag et GPN-Ag, en fonction du nombre effectif d'impulsions laser ayant une polarisation $\vec{E} \perp \vec{S}$. Comparaison avec le seuil en fluence normalisé de la silice (en vert) présentée à la Figure 3. 10.

D'autre part, l'ajout des ions argent au sein d'une même matrice de gallophosphate, augmente aussi le facteur d'incubation, et donc la vitesse à laquelle le seuil minimal en fluence F_{∞} est atteint. On introduit ici l'écart Δk entre les facteurs d'incubation des échantillons avec et sans dopage, qui représente l'effet mémoire adjoint à la matrice GPN via le dopage argent de 3 mol% :

$$\Delta k = k_{GPN-Ag} - k_{GPN} = "k_{Ag}" \sim 0.042 \quad [3. 19]$$

Ces résultats montrent pour la première fois l'influence de l'insertion d'un dopant sur le facteur d'incubation. Nous mettons en évidence que l'introduction d'espèces pouvant donner ou capter des charges libres, notamment les électrons produits par photo-ionisation, va alors fortement influencer la dynamique d'incubation au sein du matériau. Nous sommes donc ici capables d'effectuer une ingénierie du facteur d'incubation avec insertion extrinsèque d'un dopage argent, au même sens que les propriétés électriques intrinsèques des semi-conducteurs peuvent être significativement modifiées de façon extrinsèque par l'insertion d'éléments dopants. Ceci constitue une forte ouverture de la thématique de structuration de nanoréseaux, avec l'introduction de nouvelles variables expérimentales liées à la nature et au taux de dopage, en plus des paramètres intrinsèques des matrices vitreuses à l'étude d'une part et des paramètres laser d'autre part.

III. 4. 4. b) L'influence du Δk

En ajoutant des espèces dopantes, possédant une haute capacité à fournir des électrons libres sous irradiation laser femtoseconde comparée à une matrice vitreuse, on introduit alors un réservoir d'électrons disponible

potentiellement. Ceci est corroboré avec la diminution du seuil d'écriture des nanoréseaux par l'introduction des ions argent, alors qu'une telle insertion ne peut pas modifier significativement la réponse intrinsèque de la matrice vitreuse. Une fois relâchés, ces électrons « primaires » peuvent participer au processus d'incubation, via Δk , avant même la création significative d'électrons fournis par la matrice vitreuse, ce qui explique la diminution des seuils en fluence pour la formation des nanoréseaux dans les GPN-Ag.

De plus, l'ionisation des ions d'argent, au lieu de la matrice vitreuse elle-même, tend à beaucoup moins déstabiliser le réseau vitreux, ce qui corrobore l'aspect plus lisse des nanostructures présentées en Figure 3. 21 (b). Cependant, la présence d'ions argent peut également être associée à un comportement de type piège à électrons, ce qui peut conduire à absorber une partie des électrons photo-émis, et donc à limiter localement un excès d'électrons libres pouvant être à l'origine des nano-explosions et donc de défauts de qualité des nanoréseaux. Enfin, pour une condition d'irradiation donnée et au sein d'une matrice vitreuse moins perturbée (dans notre cas dopée argent), un grand nombre d'électrons produit un processus d'incubation plus stable, menant à un nombre plus élevé de nano-cavités (celles-ci étant aussi plus larges).

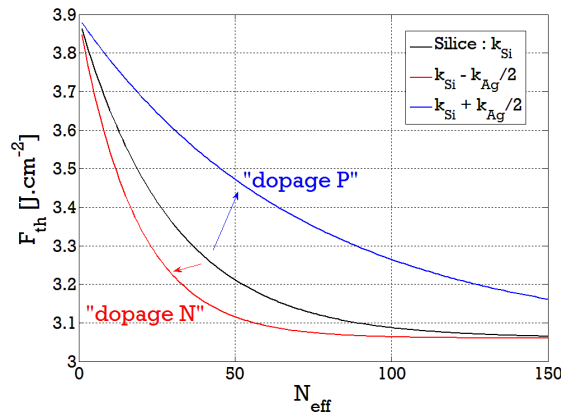


Figure 3. 37. Seuils en fluence de la silice (en noir) présentés à la Figure 3. 10 : $F_{\infty} = 3.06 \text{ J.cm}^{-2}$, $F_1 = 3.89 \text{ J.cm}^{-2}$ et $k_{Si} = 0.034$. Représentations des seuils en fluence pour des matériaux fictifs aux mêmes propriétés que la silice et ayant hypothétiquement subi une ingénierie extrinsèque de leurs facteurs d'incubation : $k_{Si} \pm \frac{k_{Ag}}{2}$, avec k_{Ag} défini en équation [3. 19].

Le dopage en ions argent, consiste à augmenter la densité en électrons disponible dans la matrice vitreuse. Par abus de langage, on empreinte ici le terme de « dopage N » à la science des semi-conducteurs. Il faut toutefois garder à l'esprit, comme discuté précédemment, que l'argent peut avoir un comportement complexe, avec à la fois un comportement de donneur et/ou d'accepteur d'électrons. Ainsi, en effectuant un « dopage de type P », on peut supposer être capable d'augmenter la densité de trous au sein du verre en incluant certains atomes pauvres en électrons. Le dopage par un tel élément permettrait ainsi d'obtenir sous irradiation laser femtoseconde une décroissance du seuil en fluence moins rapide avec le nombre d'impulsions injectées. La Figure 3. 37 illustre les seuils en fluence des résultats de Liang *et al.* [Figure 3. 10] et deux matériaux fictifs présentant les mêmes propriétés que la matrice de verre de la silice, possédant hypothétiquement des facteurs d'incubation $k = k_{Si} \pm k_{Ag}/2$. La décroissance des seuils étant exponentielle en fonction de $k \times N_{eff}$ selon l'équation [3. 5], la même variation $k_{Ag}/2$ induira des modifications de seuils plus importantes pour un « dopage P ».

III. 5. Conclusions et perspectives

Différents mécanismes et descriptions de la formation des nanoréseaux ont déjà été proposés dans la littérature. Nous avons choisi de suivre le modèle de Liang *et al.*, qui combine les effets d'incubation responsables de la décroissance des seuils de dommage avec l'accumulation des impulsions laser et de nanoplasmonique introduits par Bhardwaj *et al.* [76].

Alors que les nanoréseaux ont très bien été étudiés dans la silice sous différents paramétrages laser, cette matrice ne peut contenir qu'une très faible quantité d'ions argent qui pourrait permettre de développer sa photosensibilité et le contrôle extrinsèque de son facteur d'incubation. Les matrices de gallophosphates peuvent quant à elles supporter de hautes concentrations de cet élément, autorisant une écriture laser de propriétés optiques linéaires et non linéaires stables et de très bonne homogénéité, telles que de fortes émissions de fluorescence dans le spectre visible par excitation d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} ou la génération de second harmonique assistée par un faisceau laser femtoseconde sonde (EFISHG).

Dans ce chapitre et à travers notre nouvelle approche expérimentale, nous avons tout d'abord géré l'étape d'ionisation initiale nécessaire à la formation des nano-plasmas via une production d'électrons des ions de métaux nobles dopants, au lieu de directement solliciter les électrons de la matrice de gallophosphate. En une seconde étape, nous avons sollicité un meilleur réarrangement de la matrice vitreuse après ablation, ce qui génère des structures de qualité supérieure. Enfin, nous avons réalisé la toute première ingénierie du facteur d'incubation k par dopage extrinsèque en élément argent. Une telle approche innovante pour la formation de nanoréseaux peut clairement être étendue à n'importe quel dopant, donneur ou accepteur d'électrons, pouvant être inséré dans une matrice vitreuse.

Les perspectives dans les domaines de la compréhension et de la fabrication des nanoréseaux, sont ici tournées vers le contrôle des propriétés intrinsèques des matrices vitreuses. À paramètres fixes d'irradiation laser, l'utilisation d'un élément dopant nous a permis de vérifier le modèle de Liang *et al.*, d'utiliser et déchiffrer un peu plus le rôle de l'incubation. Le réinvestissement de cette approche expérimentale pour différents types de dopants dans une matrice de silice, ou des verres plus exotiques tels que les gallophosphates, apporterait une validation importante sur le rôle de l'écart Δk induit sur l'effet mémoire global du verre. De plus, il serait légitime de vérifier si cet écart peut être une fonction du pourcentage de dopant N ou P introduit au sein de la matrice vitreuse.

III. 6. Bibliographie de chapitre

- 60 R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova, P. Rajeev, D. Rayner, and Paul Corkum, "Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanocracks in fused silica glass," *Optic Lettres* **32**, 2888-2890 (2007)
- 61 N. Varkentina, T. Cardianl, F. Moroté, P. Mounaix, P. André, Y. Deshayes, and L. Canioni, "Examination of femtosecond laser matter interaction in multipulse regime for surface nanopatterning of vitreous substrates glass," *Optics Express* **21**(24), 29090 (2013)
- 62 H. Hauser, P. Berger, B. Michl, C. Müller, S. Schwarzkopf, M. Hermle, and B. Bläsi, "Nanoimprint lithography for solar cell texturisation," *Proceeding SPIE* **7714**, 77160X (2010)
- 63 C. Lin, L. Jiang, Y. Chai, H. Xiao, S. Chen, and H. Tsai, "One-step fabrication of nanostructures by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering," *Optics Express* **17**, 21581-21589 (2009)
- 64 Tadas Kudrius, Gintas Sleky, and Saulius Juodkazis, "Surface-texturing of sapphire by femtosecond laser pulses for photonic applications," *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 145501 (2010)
- 65 F. Bragheri, L. Ferrara, N. Bellini, K. Vishnubhatla, P. Minzioni, R. Ramponi, R. Osellame, and I. Cristiani, "Optofluidic chip for single cell trapping and stretching fabricated by a femtosecond laser," *Journal of Biophysics* **3**, 234-243 (2010)
- 66 F. Zimmermann, A. Plech, S. Richter, A. Tünnermann, and S. Nolte, "Ultrashort laser pulse induced nanogratings in borosilicate glass," *Applied Physics Letters* **104**, 211107 (2014).
- 67 Y. Sharna, V. Tiruveedhula, J. Muth, and A. Dhawan, "VO₂ based waveguide-mode plasmonic nano-gratings for optical switching," *Optic Express* **23**(5), 5822-5849 (2015).
- 68 L. Ramirez, M. Heinrich, S. Richter, F. Dreisow, R. Keil, A. Korovin, U. Peschel, S. Nolte, and A. Tünnermann, "Tuning the structural properties of femtosecond-laserinduced nanogratings," *Applied Physics A* **100**, 1-6 (2010).
- 69 M. Beresna, M. Gecevicius, and P. Kazansky, "Polarization sensitive elements fabricated by femtosecond laser nanostructuring of glass [Invited]," *Optical Material Express* **1**(4), 783-795 (2011)
- 70 Y. Dai, G. Yu, X. Lin, G. Ma, and J. Qiu, "Femtosecond laser induced rotated 3D self-organized nanograting in fused silica," *Optic Express* **20**(16), 18072-18078 (2012)
- 71 E. Leong, S. Wu, N. Zhang, W. Loh, E. Khoo, G. Si, H. Dai, and Y. Liu, "Optical properties of ultrafine line and space polymeric nanogratings coated with metal and metal-dielectric-metal thin films," *Nanotechnology* **25**, 0552033 (2014)
- 72 F. Zhang, H. Zhang, G. Dong, and J. Qiu, "Embedded nanogratings in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing," *Journal of the OSA B* **31**(4), 860-864 (2014)
- 73 M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, "Origin of laser-induced near-subwavelength ripples : Interference between surface plasmons and incident laser," *ACS nano* **2**(12), 4062-4070 (2009)
- 74 R. Buividas, L. Rosa, R. Sliupas, T. Kudrius, G. Sleky, V. Datsyuk, and S. Juodkazis, "Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (semi)transparent materials via a half-wavelength cavity feedback," *Nanotechnology* **22**, 055304 (2011)
- 75 F. Liang, R. Vallée, D. Gingras and S.L. Chin, "Role of the ablation and incubation processes on surface nanograting formation," *Optical Materials Express* **1**(7), 1244-1250 (2011).

- 76 V.R. Bhardwaj, E. Simova, P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. Taylor, D. Rayner, and P. Corkum, "Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica," *Physical Review Letters* **96**, 057404 (2006)
- 77 M. Yamane, and Y. Asahara, "Glass for photonics," Cambridge University Press (2000)
- 78 F. Liang, "Femtosecond laser writing of nanogratings on the surface of fused silica," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada (2012)
- 79 M. Birnbaum, "Semiconductor surface damage produced by ruby lasers," *Journal of Applied Physics* **36**, 3688 (1965)
- 80 D. Emmony, R. Howson, and L. Willis, "Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm ," *Applied Physics Letters* **23**, 598-600 (1973)
- 81 S. Brueck, and D. Ehrlich, "Stimulated surface plasma wave scattering and growth of a periodic structure in laser-photodeposited metal films," *Physical Review Letters* **48**, 1678-1681 (1982)
- 82 E. Sipe, J. Young, J. Preston, and H. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure," *Physical Review A* **27**, 1141–1154 (1983)
- 83 J. Young, J. Preston, H. van Driel, and E. Sipe, "Laser-induced periodic surface structure, II. experiments on Ge, Si, Al, and Brass," *Physical Review A* **27**, 1155–1172 (1983)
- 84 M. Henyk, N. Vogel, D. Wolfram, A. Tempel, and J. Reif, "Femtosecond laser ablation from dielectric materials : comparison to arc discharge erosion," *Applied Physics A* **69**, S355–S358 (1999)
- 85 Y. Shimotsuna, P. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, "Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses," *Physical Review Letters* **91**, 247405 (2003)
- 86 W. Kautek, P. Rudolph, G. Daminelli, and J. Kruger, "Physico-chemical aspects of femtosecond-pulse-laser induced surface nanostructures," *Applied Physics A* **81**, 65-70 (2005)
- 87 T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, "Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple," *Applied Physics Letters* **90**, 153115 (2007)
- 88 M. Couillard, A. Borowiec, H. Haugen, J. Preston, E. Griswold, and G. Botton, "Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: a study on the formation of periodic ripples," *Journal of Applied Physics* **101**, 033519 (2007)
- 89 M. Shinoda, R. Gattass, and E. Mazur, "Femtosecond laser-induced formation of nanometer-width grooves on synthetic single-crystal diamond surfaces," *Journal of Applied Physics* **105**, 053102 (2009)
- 90 C. Wang, H. Huo, M. Johnson, M. Shen, and E. Mazur, "The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations," *Nanotechnology* **21**, 75304 (2010)
- 91 R. Ganeev, M. Baba, T. Ozaki, and H. Kuroda, "Long- and short-period nanostructure formation on semiconductor surfaces at different ambient conditions," *Journal of OSA B* **27**, 1077-1082 (2010)
- 92 A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, "Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation," *Applied Physics A* **69**, 373-376 (1991)
- 93 D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld, "Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation," *Journal of Applied Surface Science* **150**, 101 (1999)
- 94 P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos, J.C. Gauthier, J.P. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO_2 ," *Physical Review Letters* **73**, 1990-1993 (1994)

- 95 C. Karras, Z. Sun, D.N. Nguyen, L.A. Emmert, and W. Rudolph, "The impact ionization coefficient in dielectric materials revisited," *Proceeding SPIE* **8190**, 819028 (2011)
- 96 D. Sarder, M. Becker, and R. Walser, "Multipulse laser damage of GaAs surface," *Journal of Applied Physics* **62**, 3688 (1987)
- 97 Y. Yee, M. Becker, and R. Walser, "Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces," *Journal of OSA B* **5**, 648 (1988)
- 98 F. Liang, R. Vallée, and S.L. Chin, "Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica," *Optics Express* **20**(4), 4389-4396 (2012)
- 99 F. Liang, R. Vallée, and S.L. Chin, "Physical evolution of nanograting inscription on the surface of fused silica," *Optic Materials Express* **2**(7), 900-906 (2012)
- 100 F. Liang, R. Vallée, and S.L. Chin, "Pulse fluence dependant nanograting inscription on the surface of fused silica," *Applied Physics Letters* **100**(25), 251105-251109 (2012)
- 101 P. Hée, "Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada & Université de Bordeaux – France (2014)
- 102 P. Hée, R. Christensen, Y. Ledemi, J. Wren, M. Dussauze, T. Cardinal, E. Fargin, S. Kroeker, and Y. Messaddeq, "Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ^{71}Ga and ^{31}P nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies," *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 7906-7917 (2014)
- 103 J. Coelho, S.H. Nandyala, P. Gomes, P. Sampaio, A. Pacheco, O. Nunes, M. Lopes, M. Fernandes, and J. Santos, "Development and characterization of Ag_2O -doped ZnLB glasses and biological assessment of Ag_2O -ZnLB-hydroxyapatite composites," *Journal of American Ceramic Society* **95**(9), 2732-2740 (2012)
- 104 Z. Jiang, and L. Hu, "Phase diagram structure model of glass," *Science China E* **40**, 1-11 (1997)
- 105 J. Swenson, L. Börjesson, and W. Howells, "Structure of borate glasses from neutron diffraction experiments," *Physical Review B: Condensed Matter & Materials Physics* **52**, 9310 (1995)
- 106 P. Pascuta, L. Pop, S Rada, M. Bosca, and E. Culea, "The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FTIR Spectroscopy," *Journal of Materials Science: Materials & Electronics* **19**, 424-429 (2008)
- 107 E. Wers, H. Oudadesse, B. Lefeuvre, B. Bureau, and O. Medrignac-Conanec, "Thermal investigations of Ti and Ag-doped bioactive glasses," *Termochimica Acta: Elsevier* **580**, 79-84 (2014)
- 108 J. Zarzycki, "Le verre et l'état vitreux," Masson, Paris, (1982)
- 109 M. Vangheluwe, F. Liang, Y. Petit, P. Hée, Y. Ledemi, S. Thomas, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée, "Enhancement of nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass," *Optics Letters* **39**(19), 5491-5494 (2014)
- 110 I. Belharouak, "Luminescence de l'argent dans les phosphates," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (1999)
- 111 M. Bellec, "Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photo-luminescent", Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2009)
- 112 M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau, M. Richardson, and L. Canioni, "3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass," *Journal of Physical Chemistry* **114**(37), 15584–15588 (2010)
- 113 V.M. Syutkin, A.B. Astashkin, and A.V. Dmitryuk, "Paramagnetic electron silver centers in phosphate glasses," *Fizika i Khimiya Stekla* **18**, 139 – 148 (1992)

- 114 A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M.C. Richardson, and L. Canioni, "Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]," *Optical Material Express* **5**, 887 (2011)
- 115 A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni, "Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium," *Advanced Materials* **22**, 5282–5286 (2010)
- 116 G. Papon, N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass," *Journal of Applied Physics* **115**, 113103 (2014)
- 117 R. Espiau de Lamaestre, H. Béa, H. Bernas, J. Belloni, and J.L. Marignier, "Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: analogy with photography," *Physics Review B* **76**, 205431 (2007)
- 118 G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass," *Optical Material Express* **11**, 1855-1861 (2013)
- 119 G. Papon, "Nanostructuration des propriétés optiques linéaires et non linéaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2012)
- 120 K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, M. Treguer, J.-J. Videau, and T. Cardinal, "Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver cluster in photosensitive glasses," *Materials Research Bulletin* **48**, 1637–1644 (2013)
- 121 K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, J. Choi, A. Fargues, M. Treguer, J.-J. Videau, D. Talaga, M. Richardson, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**(44-49), 2658–2665 (2010)
- 122 N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni, "Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses: analogy with photography," *Advanced Functional Materials* **24**(37), 5824–5832 (2014)

IV. Précipitation de nanoparticules d'argent dans des matrices vitreuses borogermanate et germano-gallate	95
IV. 1. Introduction.....	95
IV. 2. Historique et propriétés des nanoparticules dans les verres.....	97
IV. 2. 1) Inclusion des nanoparticules d'argent dans les verres d'oxydes	97
IV. 2. 1. a) Addition post-fabrication du verre.....	97
IV. 2. 1. b) Synthèse de verre dopé argent.....	101
IV. 2. 2) Plasmon de surface des nanoparticules	105
IV. 2. 2. a) La coloration des verres.....	105
IV. 2. 2. b) Modèle de Drude et approximation quasi-statique.....	107
IV. 2. 2. c) Théorie de Mie.....	113
IV. 2. 2. d) Théorie de Maxwell-Garnett.....	114
IV. 3. Matériaux et protocole expérimental	118
IV. 3. 1) Les matrices vitreuses	118
IV. 3. 1. a) Borogermanate de lanthane.....	118
IV. 3. 1. b) Germano-gallate.....	124
IV. 3. 2) Structuration laser : dispositif expérimental et paramètres d'irradiation.....	126
IV. 4. Résultats et discussions.....	127
IV. 4. 1) Création des nanoparticules dans les LBG par traitement thermique.....	127
IV. 4. 1. a) Caractérisation spectrale et modélisation.....	128
IV. 4. 1. b) Microscopie électronique en transmission.....	134
IV. 4. 1. c) Spectroscopie de fluorescence.....	135
IV. 4. 2) Création des nanoparticules dans les LBG par irradiation laser	137
IV. 4. 2. a) Imagerie de la structuration.....	137
IV. 4. 2. b) Caractérisation spectrale et modélisation.....	140
IV. 4. 2. c) Micro-spectroscopie de fluorescence.....	147
IV. 4. 2. d) Déformation de nanoparticules sphériques.....	150
IV. 4. 3) Dissolution de nanoparticules dans les LBG et propriétés optiques	154
IV. 4. 3. a) Propriétés optique linéaires.....	154
IV. 4. 3. b) Génération de second harmonique.....	158
IV. 4. 3. c) Imagerie EFISHG et dissolution des nanoparticules.....	159
IV. 4. 4) Précipitations de nanoparticules dans les GGN.....	162
IV. 4. 4. a) Imagerie et caractérisation spectrale.....	163
IV. 4. 4. b) Modélisation et discussions.....	166
IV. 5. Perspectives.....	168

IV. 5. 1)	Précipitation laser de particules métalliques avec chauffage thermique externe.....	169
IV. 5. 1. a)	Imageries optiques et électroniques	170
IV. 5. 1. b)	Analyse EDAX	172
IV. 5. 1. c)	Améliorations du procédé	173
IV. 5. 2)	Mesure d'impédance.....	173
IV. 5. 2. a)	Géométrie nécessaire à la structuration	175
IV. 5. 2. a)	Imagerie SEM	176
IV. 6.	Conclusions	178
IV. 7.	Bibliographie de chapitre	180

IV. Précipitation de nanoparticules d'argent dans des matrices vitreuses borogermanate et germano-gallate

IV. 1. Introduction

Dès l'antiquité, les matériaux hybrides métal-verre étaient connus pour leurs couleurs très vives et leurs propriétés de transparence. En particulier, les verriers romains fabriquaient des coupelles composées de nanoparticules d'or et d'argent, comme la célèbre coupe décorative de Lycurgue. Au moyen-âge, ces matériaux étaient utilisés pour réaliser les vitraux d'églises et de cathédrales gothiques [123, 124, 125]. À l'heure actuelle, ces verres composites intéressent les groupes de recherche pour leurs incomparables propriétés électromagnétiques à caractères linéaires et non linéaires, telles que l'amélioration significative de la fluorescence des verres contenant des terres rares ou encore l'introduction de propriétés magnétiques importantes au sein de matrices de silice par l'incorporation de nanoparticules de nickel [126, 127, 128].

En particulier dans le domaine de la photonique, les applications des matériaux hybrides sont dès à présent nombreuses et impliquent le stockage de données [129, 130, 131], la détection moléculaire par la diffusion Raman exaltée par effet de surface [132], la conversion de fréquence [133, 134], la micro-optique intégrée avec la réalisation de polariseurs et de filtres dichroïques [135, 136, 137, 138] et de guides d'onde [139, 140]. Plusieurs procédés de production de ces nanoparticules de métaux nobles ont déjà été proposés dans la littérature et cela en surface et en volume dans de nombreuses matrices vitreuses [141, 142, 143, 144].

Au cours de ce travail de thèse, nous avons choisi de faire croître des nanoparticules d'argent en volume par focalisation laser d'impulsions femtosecondes dans des matrices vitreuses d'oxydes originales et prometteuses. D'une part, la matrice de borogermanate de lanthane est très connue pour permettre la précipitation de nanocristallites ferroélectriques à propriétés optiques non linéaires de second ordre pour la conversion de fréquence. L'introduction d'ions Ag^+ est donc une approche prometteuse et pionnière puisque cela permet de mener, pour la première fois, une étude sur la précipitation de phase métallique dans cette matrice vitreuse. Outre la question de la précipitation de nanoparticules dans cette matrice très exploitable, notre approche ouvre sur les problématiques (i) de croissance de phases diélectriques cristallines à partir de la nucléation de phase métallique, et (ii) de coexistence de propriétés optiques issues de la présence potentielle des deux types de phases métalliques et diélectriques cristallines. D'autre part, la matrice germano-gallate, à base d'oxydes lourds, est une nouvelle génération de verres qui permettent d'envisager de forts indices de réfraction et une large plage de transmission dans l'infrarouge (jusqu'à 6 μm). Comme nous allons le montrer dans ce chapitre, ces matrices de borogermanate et de germano-gallate peuvent supporter de hautes concentrations d'ions Ag^+ , permettant l'écriture laser femtoseconde directe de nanoparticules stables avec de forts facteurs de remplissage. L'objectif de ce chapitre vise donc à étudier la génération localisée en volume de zones de forte concentration de nanoparticules, à partir de la spectroscopie résultante de ces régions structurées par laser.

La première partie retrace l'histoire de l'inclusion des nanoparticules d'argent au sein d'une matrice vitreuse, en faisant état des modèles de formation, dont celui de réduction/croissance. La résonance plasmon de surface des nanoparticules et leurs propriétés optiques linéaires associées seront présentées en fonction de leur forme et leur environnement.

La seconde partie de ce chapitre présente les deux matrices vitreuses dopées par ions argent et utilisées dans cette étude présentant leurs caractéristiques physiques et optiques. Ensuite, le montage expérimental est présenté avec l'équipement utilisé afin de générer des nanoparticules d'argent de façon localisée en volume.

La troisième partie est dédiée à l'analyse des données et aux résultats que nous avons obtenus dans ce travail de recherche. Enfin, nous concluons sur ce projet et offrons, en fin de chapitre, des ouvertures et propositions de travaux qui permettront d'agrandir le panel des applications de ces matériaux hybrides métal-verre.

IV. 2. Historique et propriétés des nanoparticules dans les verres

IV. 2. 1) Inclusion des nanoparticules d'argent dans les verres d'oxydes

La forme des nanoparticules d'argent, leurs répartitions spatiales dans le matériau et leur densité varient de façon extrême en fonction des matrices vitreuses utilisées et surtout de la méthode d'inclusion employée. Selon les applications visées et les contraintes imposées, on cherchera à fabriquer des grandes ou de petites zones de matériau composite de type métal-verre, en surface et/ou en volume de l'échantillon. Il existe deux approches bien distinctes pour former des nanostructures telles que les nanoparticules encapsulées ; l'approche ascendante, dite « bottom-up » en anglais, se caractérise par une suite de processus permettant de développer les nanoparticules à partir d'éléments de base. Pour les nanoparticules d'argent par exemple, ces éléments de base sont les atomes et les ions individuels Ag^0 , Ag^+ ou les molécules comme des agrégats Ag_m^{x+} . L'approche descendante, dite « top-down », implique des processus consistant à diminuer la taille des structures d'une ou de plusieurs dimensions, à partir d'un apport préalable de matière première.

On présente ci-dessous une vue globale des techniques permettant l'obtention des nanoparticules. Plus particulièrement, l'inclusion des nanoparticules au sein d'un verre peut se schématiser en deux grandes étapes ; la première comprend la confection du verre contenant des ions ou agrégats d'argent qui proviennent soit d'une inclusion après fabrication du verre grâce à un échange ionique à partir d'une solution de sel d'argent ou d'une injection forcée par champ électrique appliqué au cours d'un *poling* thermique, soit d'une insertion directe à partir de poudres constitutives de la composition vitreuse qui comprend un faible dopage de métal noble. La seconde étape passe par un processus de réduction des ions et/ou agrégats et d'une croissance des nanoparticules. Cette approche déterminée comme « bottom-up », peut s'effectuer par deux approches différentes telles que la précipitation par traitement thermique et/ou par irradiation laser.

La bibliographie qui suit présente l'état de l'art sur les développements de nanoparticules d'argent, en restreignant les propos aux verres d'oxydes exclusivement.

IV. 2. 1. a) Addition post-fabrication du verre

La méthode d'échange ionique est déjà bien connue depuis les années 70. La technique fut développée afin de modifier les propriétés optiques et électriques des verres, notamment la matrice sodocalcique¹². Les verres commerciaux fabriqués pour les lames de microscopes sont tout à fait adéquats. En effet, le processus consiste à échanger des ions alcalins du verre, en général Na^+ , par des ions de même valence ou de même degré d'oxydation provenant du milieu extérieur. Les éléments de remplacement peuvent être Li, K, Cu, Cs, Rb et bien sûr, plus communément employé, l'élément Ag [145]. L'échange ionique est un processus purement thermique effectué par interdiffusion, suivant l'augmentation de la mobilité des ions au sein du verre avec la température. L'échantillon de verre est habituellement plongé dans une solution de sels fondus, d' $AgNO_3$ et de $NaNO_3$ par exemple, à température contrôlée entre 100°C et 600°C en fonction de la température de transition vitreuse T_g de la matrice vitreuse support [132]. L'échange ionique s'effectue toujours à une température inférieure à T_g . La

¹² On regroupe, dans la famille des verres sodocalciques, les matrices vitreuses à base de SiO_2 , CaO et Na_2O .

température appliquée, la durée du traitement, la nature du verre étudié et de la solution ionique utilisée sont les facteurs qui influencent la profondeur de l'échange ionique, ainsi que la nature et la densité d'éléments remplacés. La méthode de *poling* thermique, quant à elle, a été introduite pour permettre l'inclusion des ions dopants dits multivalents tels que le cuivre ou le cobalt, alors que ceux-ci sont incompatibles avec la méthode précédente d'échange ionique pour des questions de faible mobilité due à leur rayon ionique important et la très faible cinétique résultante d'échange ionique associé. La technique consiste en l'application d'une forte tension continue de part et d'autre d'un échantillon recouvert d'une couche mince métallique [146]. Afin d'assister la migration des espèces, l'application du champ électrique s'opère sous température élevée (cependant inférieure à T_g), dans le but d'activer thermiquement la mobilité de certaines espèces. Comparativement à l'échange ionique, le *poling* thermique emploie un processus électrochimique permettant l'obtention d'un meilleur contrôle du profil de répartition du dopage en volume de l'échantillon, une vitesse de diffusion des ions plus rapide et une profondeur de pénétration plus importante. La température et la tension appliquée, la durée du traitement et la nature du verre utilisé, ainsi que l'atmosphère environnante à propriétés plutôt oxydantes ou réductrices, sont les facteurs qui influencent la profondeur et la densité du dopage aux ions métalliques.

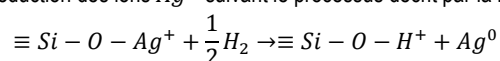
Bien que le réseau global du verre ne change a priori pas après dopage par ces deux techniques, puisque $T < T_g$, la substitution des éléments au sein du réseau vitreux induit toutefois une variation structurale du verre [147]. Une des conséquences directes est la modification notable de l'indice de réfraction du matériel hôte, selon une fonction quasi linéaire en teneur d'oxyde d'argent [148]. Notamment associée à la photolithographie¹³, l'exploitation de cette propriété résultante, via la méthode d'échange ionique, a permis la fabrication commerciale de microdispositifs optiques intégrés tels que des guides d'ondes [149, 150] sur des lames de microscope standard, contenant de fortes concentrations en élément sodium. Au cours de la fabrication des guides d'ondes, si le masque utilisé à l'étape de photolithographie est conducteur, comme les masques d'aluminium, les inconvénients rencontrés sont principalement les pertes par absorption optique et par diffusion. Ces pertes proviennent de la déposition de nanoparticules métalliques aux bords des guides. Ces observations ont ensuite conduit à l'idée d'introduire des nanoparticules dans les substrats de verres [132].

- Développement des nanoparticules

On peut développer des nanoparticules dans des verres via la technique présentée précédemment, est appelée « méthode d'échange d'ions masquée ». Deux autres méthodes chimiques existent afin d'introduire les nanoparticules, aussi basées sur une étape d'échange ionique préalable ; un traitement thermique proche de la température de transition vitreuse sous air ou de façon plus efficace sous atmosphère réductrice, dans l'hydrogène¹⁴, peut être appliqué pour développer les nanoparticules [132]. Alternativement, l'expérimentateur peut procéder à un second échange ionique, dans une solution pure de potassium à haute température [141, 151]. Toutes ces méthodes sont très longues et peuvent prendre jusqu'à 22h pour réaliser tous les traitements.

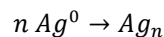
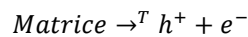
¹³ Application d'un masque, généralement métallique, en surface de l'échantillon de verre afin de contrôler le motif dessiné par l'échange ionique suivant une précision micrométrique.

¹⁴ L'hydrogène favorise la réduction des ions Ag^+ suivant le processus décrit par la réaction suivante :



Dans le cas spécifique du recuit thermique après le dopage des verres sodocalciques, le concept de réduction/croissance est pleinement admis, celui-ci étant analogue à la théorie de nucléation/croissance des cristaux [152]. Ainsi, le développement des nanoparticules repose sur une première étape de réduction des ions argent suivie d'une seconde étape correspondant à la croissance thermique de ces nanoparticules. Le mécanisme exact de réduction des ions Ag^+ en Ag^0 est encore discuté dans la littérature, mais globalement les ions argent captent les électrons issus du réseau vitreux et/ou des impuretés présentes dans le verre [153], en fonction de la température de recuit, assurant ainsi la phase de nucléation. La phase de croissance des nanoparticules durant le recuit thermique, quant à elle, est attribuée à la diffusion du dopant au sein de la matrice, une telle diffusion étant alors activée thermiquement. Pour cette phase également, l'énergie d'activation de cette diffusion ionique dépend encore de la température de recuit de l'échantillon. Cette énergie sera plus élevée que l'énergie d'activation de diffusion des atomes d'argent dans le verre, d'où une diffusion thermique des ions prédominant lors du recuit [154]. La croissance d'une nanoparticule formée est ensuite affectée par la formation des nanoparticules environnantes, contribuant à appauvrir localement la concentration du réservoir d'ions argent potentiellement encore disponibles pour alimenter la croissance des nanoparticules. De plus, des effets de tension superficielle apparaissent avec la création de phases métalliques dispersées dans leur environnement diélectrique. L'augmentation de la taille des structures est alors attribuée en partie au phénomène de mûrissement d'Ostwald [153] gouverné par la minimisation du coût énergétique résultant de la création d'interfaces métal-diélectrique. En effet, ceci conduit à rendre instable la présence de deux nanoparticules au proche voisinage l'une de l'autre, à la « dissolution » de la petite nanoparticule au profit de la plus grande des deux.

Le processus de réduction/croissance par recuit thermique se synthétise par les réactions suivantes :



Une technique alternative et plus moderne, pour engager le processus post-dopage de réduction/croissance des nanoparticules, est l'utilisation de l'interaction laser-matière. L'intérêt ici est d'initier directement et localement le développement des structures grâce au dépôt maîtrisé et localisé d'énergie laser et à l'accumulation limitée de la chaleur. Plusieurs options ont été employées par les équipes de recherche. Pour une question de coût par exemple, on utilise plus facilement des lasers continus de forte intensité et de longueurs d'onde UV ou proche UV, permettant une absorption linéaire de l'onde lumineuse et la formation de nanoparticules majoritairement en surface de l'échantillon [142, 155]. Les zones d'impact sont de taille micro- voire millimétriques et génèrent habituellement des motifs étendus possédant une répartition spatiale périodique des nanoparticules, telles que les LIPSS [voir Chap. III. 2. 1)]. D'autres équipes de recherche optent plutôt pour l'absorption non linéaire du faisceau laser en utilisant des impulsions laser pulsées, nanosecondes ou/et picosecondes [156, 157]. Pareillement, il est envisageable d'utiliser des impulsions laser encore plus courtes, c'est-à-dire femtosecondes. Cependant, l'accumulation de chaleur étant trop faible dans ce cas, seule la phase de réduction est majoritairement accessible par laser. Les études relatives à

cette technique ont alors ajouté une phase ultérieure, correspondant à un recuit thermique supplémentaire afin d'exécuter l'étape de croissance des nanoparticules [158].

L'irradiation laser avec des impulsions longues permet d'obtenir de fines couches uniformes de nanoparticules de très forte densité au sein du volume de l'échantillon, résultant en couches ayant un aspect très métallique. Dans le cas des impulsions courtes, la structuration micrométrique permet d'écrire très localement des formes colorées associées à la réponse optique des nanoparticules d'argent [Chap. IV. 2. 2]).

- Déformation des nanoparticules

La déformation de nanoparticules initialement sphériques, celles-ci étant déjà introduites dans les substrats de verres par les techniques précédentes¹⁵, s'effectue soit par irradiation laser d'impulsions ultra-courtes [137, 138, 159, 160], soit par application d'un champ électrique [161], soit par application d'une contrainte mécanique telle que l'étirement de tels verres

Selon la littérature, la première technique d'irradiation laser est la plus efficace pour modifier de façon permanente de la géométrie initialement sphérique des nanoparticules. Le processus d'altération nécessite généralement un faisceau laser à bas taux de répétition (typiquement 1 kHz), en régime femtoseconde pour limiter les processus d'accumulation de chaleur. Le mécanisme de déformation des nanoparticules se décompose en 3 étapes, et n'a lieu que si l'énergie par impulsion laser est au-dessus d'un certain seuil [162] défini selon la matrice vitreuse et son historique d'inclusion des nanoparticules. Comme grossièrement simplifié en Figure 4. 1, des photoélectrons sont premièrement produits le long de la polarisation incidente laser, puis des ions Ag^+ ou des nano-agrégats Ag_m^{x+} sont expulsés et enfin des espèces mobiles Ag^0 sont recombinaisonnées avec la nanoparticule originale toujours le long de la direction de polarisation laser [154].

Tel qu'abordé dans la partie suivante [Chap. IV. 2. 2]), une géométrie sphérique des nanoparticules induit une réponse optique simple, c'est-à-dire une bande d'absorption unique quelle que soit la polarisation incidente de la lumière. La déformation des nanoparticules engendre des sphéroïdes allongés, ou prolates, dont l'orientation des axes de symétrie dépend de la direction de polarisation du laser employé. La réponse optique de ces sphéroïdes formés, qui sont en première approximation des ellipsoïdes, présente un dichroïsme, c'est-à-dire une bande d'absorption variable en fonction de la polarisation incidente de la lumière. Cette réponse originale due à la modification de géométrie des particules apporte par exemple des applications intéressantes en termes de filtres polarisants par dichroïsme. On a ainsi un décalage de la bande d'absorption vers la région rouge du spectre pour la composante de polarisation p et vers le bleu pour la composante de polarisation s , respectivement le long de l'axe long et court des sphéroïdes prolates formés [163]. La déformation est fortement dépendante de l'intensité laser, du temps d'irradiation, de la durée de l'impulsion, ainsi que de la température initiale de la matrice vitreuse. Un nouveau traitement thermique permet la reformation des nanoparticules sphériques [164]. L'altération laser est donc permanente à température ambiante, cependant sensiblement réversible.

¹⁵ Les déformations des nanoparticules retracées dans la littérature, ne fait état que les matrices vitreuses ayant subies un échange ionique ou un poling thermique suivi d'un recuit thermique.

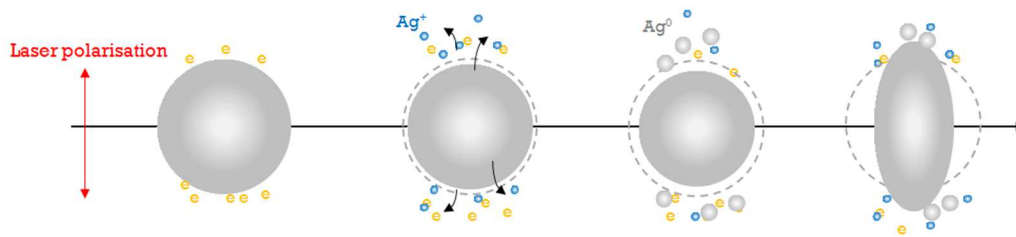


Figure 4. 1. Schématisation de la transformation de géométrie d'une nanoparticule sous irradiation laser polarisée linéairement.

Comparativement à l'irradiation laser, la technique de *poling* est beaucoup moins efficace pour déformer les nanoparticules initialement sphériques dans un verre, car ceci entraîne le plus souvent la dissolution des nanoparticules. De plus, même si le contrôle des paramètres expérimentaux est suffisant, les sphéroïdes formés ne seront que très peu déformés. Par conséquent, le rapport entre l'axe long et l'axe court des particules sera faible (proche de 1), produisant une séparation beaucoup moins forte entre les bandes d'absorption en lumière polarisée.

- Dissolution des nanoparticules

Le recuit thermique à trop haute température d'un verre contenant des nanoparticules d'argent favorise leur dissolution partielle, voire totale [165]. Le mécanisme repose sur l'instabilité des défauts créés au sein du réseau vitreux à haute température. Les électrons alors disponibles servent à la recombinaison de ces défauts. Afin de respecter l'équilibre d'oxydoréduction au sein du verre, les nanoparticules se comportent alors comme des réservoirs d'électrons, ce qui conduit les atomes d'argent à s'oxyder et aux nanoparticules à se dissoudre. Les processus de *poling* [166] et d'irradiation laser pulsé à forte intensité permettent également de dissoudre les nanoparticules [167]. La dissolution est alors aussi attribuée à des phénomènes thermiques.

IV. 2. 1. b) Synthèse de verre dopé argent

La technique de fusion-trempe de fabrication de verre est utilisée en recherche afin d'introduire des ions ou agrégats d'argent au sein de matrices vitreuses destinées à la croissance ultérieure de nanoparticules métalliques. On rappelle ici que les échantillons sont alors synthétisés à partir de poudres d'oxydes constitutives du verre, celles-ci étant mélangées et portées à fusion dans un creuset en platine. Le liquide surfondu est ensuite coulé et solidifié par trempe thermique. Le verre doit être recuit pour relaxer d'éventuelles contraintes mécaniques qui le fragilisent.

Contrairement aux méthodes présentées précédemment telles que l'échange ionique et le *poling* thermique [partie IV. 2. 1. a)], la technique de fusion-trempe à l'avantage de pouvoir doper un grand nombre de systèmes matriciels conventionnels [Table 4. 1], et d'avoir une grande flexibilité dans l'élaboration des compositions, et d'assurer une distribution initiale homogène en éléments d'argent (lorsque la synthèse du verre est réellement maîtrisée). En utilisant de nouveaux systèmes matriciels ayant la capacité d'intégrer les métaux nobles, l'expérimentateur peut augmenter fortement les concentrations de dopage d'ions métalliques tout en gardant les propriétés intéressantes du verre, telles que sa transparence. Les matrices de phosphates, à base de P_2O_5 , par exemple, constituent un formateur idéal de réseaux vitreux pour créer des verres photosensibles par insertion d'éléments de type métal noble. Tandis que la silice SiO_2 doit rester majoritaire dans les verres afin d'éviter les phénomènes de démixtion [168], le réseau de phosphates accepte aisément d'autres oxydes dans des quantités importantes, en particulier les

ions d'argent. Cependant, d'autres propriétés des verres sont impactées par le choix de nouveaux systèmes matriciels. Dans l'exemple des phosphates, un inconvénient est leur grande solubilité dans l'eau, rendant alors nécessaire l'ajout de stabilisants aux compositions vitreuses afin de limiter cette mauvaise stabilité chimique. L'ajout d'oxydes de gallium ou de zinc, améliore cette dernière propriété, sans pour autant induire des bandes d'absorption ou d'excitation qui viendraient se superposer à la réponse optique des ions argent, ni à la réponse attendue des nanoparticules d'argent.

Compositions de base	Dopage	Nombre d'étapes	Références et années de publications
20 Na ₂ O – 10 CaO – 70 SiO ₂	(0.05 mol % Ag ₂ O)	2	[170] - 2002
25 Na ₂ O – 5 Al ₂ O ₃ – 70 P ₂ O ₅	(0.15 mol % Ag ₂ O)	2	[171] - 2004
20 Na ₂ O – 10 CaO – 70 SiO ₂	(0.1 mol % Ag ₂ O)	1	[172] - 2006
20 Na ₂ O – 10 CaO – 70 SiO ₂	(0.1 CeO ₂ – 0.05 Ag ₂ O) mol %	2	[169] - 2006
85 B ₂ O ₃ – 5 Al ₂ O ₃ – 10 Na ₂ O	(0.05 AuCl ₃ – 0.05 Ag ₂ O) mol %	2	[173] - 2008
40 P ₂ O ₅ – 55 ZnO – 1 Ga ₂ O ₃	+ 4 Ag ₂ O	2	[174] – 2009 & [144] - 2014
20 Na ₂ O – 10 CaO – 70 SiO ₂	(0.05 mol % Ag ₂ O)	1	[175] - 2011
42.5 B ₂ O ₃ – 15 SiO ₂ – 42.5 BaO	(0.1 CeO ₂ – 0.05 Ag ₂ O ₃) mol %	1	[143] - 2013
70 Pb ₂ O ₇ – 30 WO ₃	(1 mol % AgCl)	1	[140] - 2014

Table 4. 1. Liste non exhaustive des différentes compositions dopées argent déjà développées par fusion-trempe dans le but de faire croître des nanoparticules d'argent au sein du milieu diélectrique. Les étapes de réduction/croissance des nanoparticules appliquées ou combinées sont le recuit thermique et l'irradiation laser femtoseconde.

Rappelons que le choix de la matrice vitreuse est important pour l'expérimentateur selon les applications visées, mais aussi selon les contraintes expérimentales imposées lors de la fabrication du verre et de la génération des nanoparticules. Dans le cadre de la structuration laser femtoseconde, par exemple, des ions cérium sont parfois

ajoutés aux systèmes matriciels en termes de dopage, afin de jouer un rôle de sensibilisateur optique [169, 143]. La Table 4. 1 présente un certain nombre de systèmes vitreux ayant déjà été développés par cette méthode de fusion-trempe dans le but de faire croître à posteriori des nanoparticules d'argent en une ou deux étapes. La table ci-dessous fournit la synthèse de ces recherches ainsi que les années de parution des articles associés, soulignant ainsi le caractère moderne et récent de cette méthode d'inclusion des nanoparticules d'argent.

- Développement par recuit thermique

Un matériau composé d'un environnement diélectrique amorphe et de nanoparticules métalliques peut être fabriqué, en théorie, par simple traitement thermique de l'échantillon dopé en ions argent à une température T inférieure à la température de transition vitreuse T_g et supérieure à la température d'activation de la diffusion de l'atome métallique. Ceci permet d'apporter au système l'énergie nécessaire au réarrangement du réseau vitreux. La formation des nanoparticules suit alors le modèle de réduction/croissance introduit préalablement [4. 1]. Initiée par la réduction des ions d'argent en atomes neutres, puis par l'agrégation d'ion et/ou atomes neutres pour former des espèces moléculaires à l'argent de type agrégats, la croissance de ces espèces conduit alors à une phase métallique avec des propriétés plasmoniques associées à des nanoparticules métalliques stables à haute température. La croissance de ces nanoparticules dépend de l'énergie thermique apportée, des propriétés oxydoréductrices de la matrice environnante, de la thermodynamique résultante et de la disponibilité des éléments métalliques à l'état atomique neutre ou ionique monovalent. Cependant, le développement par recuit thermique d'un verre formé par fusion-trempe n'est que très peu relaté dans la littérature. En effet, la basicité du verre d'oxydes qui est défini par sa composition tend souvent à oxyder les nanoagrégats d'argent, ce qui va plutôt dans le sens d'une dissolution de telles particules. En plus de facteurs thermodynamiques généralement défavorables, les facteurs cinétiques nuisent à la formation de telles nanoparticules puisqu'une viscosité très élevée de tels systèmes vitreux freine et limite fortement la mobilité des éléments métalliques [Chap. 1. 2. 2. a)]. Ces deux propriétés bloquent les processus de réduction et/ou croissance des nanoparticules. Par exemple dans les matrices vitreuses de phosphates de zinc dopés argent [174] ou encore les gallophosphates présentés au chapitre précédent, un traitement thermique simple ne permet pas l'obtention de nanoparticules métalliques.

Contrairement aux résultats obtenus par échange ionique et *poling* thermique, la superposition des méthodes, c'est-à-dire fabrication par fusion-trempe suivie du recuit thermique, est idéale à la génération d'une distribution très régulière, de nanoparticules très monodisperses et de géométrie sphérique dans tout le volume de l'échantillon. Leur taille et leur concentration sont des fonctions du temps et de la température de recuit de l'échantillon, tout en présentant une répartition spatiale aléatoire et *a priori* homogène dans le cas de matrices vitreuses présentant une distribution initiale homogène en ions Ag^+ . Au sein de ces verres hybrides, les nanoparticules sont considérées comme une nouvelle phase dispersée dans le milieu diélectrique environnant, constituant ainsi globalement un matériau composite de type diélectrique amorphe et métal.

- Développement par recuit post irradiation

Dans les années 1940, Stookey [177] réussit à développer les réactions photochimiques localisées dans des verres photosensibles dopés par métaux nobles, grâce à l'exposition de la matrice vitreuse à un faible rayonnement UV suivi d'un traitement thermique. La photo-ionisation UV, réalisée ici avec des longueurs d'onde comprises entre 280

nm et 320 nm, génère des réactions d'oxydoréduction, conduisant à des atomes neutres et des centres colorés à la base d'une image latente, par analogie avec la photographie argentique. L'échantillon de verre est transparent à l'œil nu, mais présente un accroissement de son absorption spectrale dans la région proche UV, en lien avec les nouvelles espèces induites par voie photochimiques. Une des raisons suggérées est ici la réduction des ions argent en atome Ag^0 . Ensuite, le recuit thermique, de plusieurs heures et atteignant 560°C pour les verres de Stookey, révèle dans un second temps une image visible et colorée. L'apport de chaleur permet d'une part de compléter la réduction des éléments argent en produisant des nanoagrégats fluorescents, et d'autre part induire la mobilité nécessaire de l'argent, à travers l'augmentation de température, pour former les nanoparticules métalliques.

La photo-structuration a évolué depuis ces dernières décennies. En partant toujours de ce même principe de réduction puis de croissance, les chercheurs utilisent particulièrement aujourd'hui la focalisation d'impulsions laser femtoseconde. Cet outil privilégié permet d'induire directement et localement le développement des nanostructures fluorescentes Ag_m^{x+} grâce au dépôt restreint d'énergie et à l'accumulation de chaleur plus ou moins importante en fonction du taux de répétition et de la dose déposée. À bas taux de répétition, les agrégats majoritaires sont composés de moins de trois éléments d'argent [178, 179, 180], alors qu'avec un taux de répétition atteignant 80 MHz [181, 182, 183, 174, 184, 185], les agrégats sont plutôt larges et peu chargés : $m < 10$ et $\frac{x}{m}$ faible. Les agrégats les plus gros présentent une stabilité thermique au sein de la matrice vitreuse de phosphate allant jusqu'à T_g , ce qui les distingue fortement des centres colorés non seulement thermiquement, maintenant ainsi une fluorescence consistante pour des applications nouvelles de fluorescence, telles que le stockage pérenne 3D de haute densité [184].

Indépendamment de la composition de la matrice vitreuse, après activation laser des nanoagrégats de métaux nobles, un traitement thermique de l'échantillon autour de la température de transition vitreuse permet la croissance de nanoparticules métalliques [170, 171, 169, 173, 174, 144, 140]. Cette technique permet l'obtention de structures en 3D au sein d'un verre dopé en ions d'argent. Le développement de nanoparticules par recuit thermique s'effectue à des températures beaucoup plus basses que celles exigées pour faire croître des nanoparticules dans les zones vierges n'ayant pas subi d'irradiation laser. L'irradiation laser permet alors l'activation en volume et en 3D pour une précipitation de nanoparticules de façon sélective spatialement. Cependant, dans les verres d'oxydes dopés ne générant pas spontanément de nanoparticules par traitement thermique seul, la croissance des structures après irradiation laser doit s'effectuer à des températures plus hautes que la température de transition vitreuse. Par exemple, dans les matrices vitreuses de phosphates de zinc dopés argent [174, 144], la température de recuit est optimale à $T_g + 20^\circ C$. Au-dessus de cette température, les agrégats d'argent sont annihilés et en dessous le déplacement cinétique des ions est trop faible, bloquant cinétiquement la croissance des nanoparticules.

Les différents paramètres d'irradiations, les durées et températures du recuit sont autant de moyens de contrôle dans la localisation, la taille et la concentration des nanoparticules. Ceci induit donc la maîtrise sélective des propriétés optiques telles que l'amplitude et la position spectrale de la bande d'absorption des nanoparticules. Dans ce cas, ainsi que dans le cas suivant défini par le développement laser direct et local de nanoparticules, la réponse optique des zones de forte concentration de nanoparticules générées ne permet pas d'être décrite par la théorie de Mie. Il faut faire alors appel à un modèle de milieu effectif, ce qui est traité par la théorie de Maxwell-Garnett [186, 187, Chap. IV. 2. 2)].

- Développement direct par irradiation laser femtoseconde

Très récemment, la formation de nanoparticules à travers une unique étape d'irradiation laser a été reportée dans la littérature. Ce sont les études de Qiu et al. [172, 175] qui ont démontré pour la première fois la génération en volume de nanoparticules d'argent dans des compositions de base $20 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ CaO} - 70 \text{ SiO}_2$, dopées à 0.05 mol% Ag_2O et avec ou sans sensibilisateurs optiques [Table 4. 1]. Les structures sont le résultat d'une irradiation laser femtoseconde à 800nm avec dépôt d'énergie par interaction multiphotonique, utilisant en général un amplificateur laser avec un taux de répétition de 250 kHz. Les énergies employées doivent être importantes, de l'ordre de plusieurs centaines de nJ, et focalisées sous un objectif de microscope de relativement forte d'ouverture numérique.

Depuis lors, très peu d'équipes de recherche ont publié sur cette approche intéressante en termes de sélectivité spatiale, de versatilité et de rapidité puisqu'une seule étape est requise. On retrouve cependant les nanoparticules formées à des taux de répétition plus élevés, tels que 5 MHz [143, 140], et dans les compositions originales [Table 4. 1].

IV. 2. 2) Plasmon de surface des nanoparticules

Au cours du siècle dernier, la réponse optique des nanoparticules a été largement étudiée. De façon générale, les nanocomposites métallodieléctriques ont trouvé des applications dans des domaines très divers, allant de la microélectronique à la pharmacologie [188].

Les matrices vitreuses dopées de nanoparticules de métaux nobles, présentant notamment des colorations macroscopiques atypiques qui sont la conséquence de l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption des nanoparticules, appelée la résonance plasmon de surface. Les caractéristiques de cette absorption, telles que sa position, son amplitude et sa largeur spectrale, dépendent des propriétés intrinsèques des nanoparticules et de leur environnement. Pour décrire ces réponses optiques, on présente brièvement ici quelques notions importantes, puis la théorie de Mie [176] et la théorie de Maxwell-Garnett [186, 187].

IV. 2. 2. a) La coloration des verres

La couleur d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque, elle correspond à la perception de l'œil suite à son interaction avec un rayonnement électromagnétique [189] : c'est-à-dire après transmission, réflexion, absorption et diffusion de l'onde sur le matériau [Chap. I. 2. 2. b)]. Cette interaction est en partie régie par des chocs élastiques. Dans ce cas, la diffusion est cohérente, quasi cohérente ou incohérente. Par exemple, un rayonnement lumineux traversant la face d'un échantillon de verre transparent, poli optiquement et d'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + i \times \kappa$, subira une réflexion R quantifiable [4. 2].

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad [4. 2]$$

Dans le cas d'une matrice vitreuse, de silice par exemple, on suppose un diélectrique non absorbant et de permittivité réelle constante $\varepsilon_g = n^2 = (1.5)^2$, donc $R = 4 \%$.

L'interaction rayonnement/matière est également gouvernée par les chocs inélastiques. Dans ce cas, les échanges d'énergies se produisent lorsque l'énergie transportée par l'onde électromagnétique $\hbar\omega$ est supérieure ou égale à celle de la bande interdite du matériau E_g , générant ainsi des processus d'absorption à travers des transitions électroniques. Posons $\lambda = 2\pi \times c/\omega$ la longueur d'onde dans le vide d'un rayonnement électromagnétique incident d'intensité I_0 parcourant un milieu transparent d'épaisseur l . Dans le cas d'une absorption linéaire de type Beer-Lambert, et en laissant de côté ici les pertes de Fresnel par réflexion aux interfaces, l'amplitude de l'intensité $I(\lambda)$ en sortie de l'échantillon est alors définie par l'expression suivante :

$$I(\lambda) = I_0 \times \exp(-\alpha(\lambda) \cdot l) \quad [4. 3]$$

Le coefficient d'absorption linéaire α est caractéristique de chaque matériau, et présente une dépendance en longueur d'onde, en lien avec la partie imaginaire de l'indice optique complexe, tel que :

$$\alpha(\omega) = 2 \times \frac{\omega}{c} \times \kappa(\omega) \quad [4. 4]$$

Il exprime l'atténuation de l'onde lumineuse en fonction de la fréquence du rayonnement ω , du coefficient d'extinction linéaire κ et de la vitesse de la lumière c .

Dans les verres d'oxydes et pour la région IR du spectre, l'absorption due aux vibrations des groupes moléculaires se situe suffisamment loin de la région du visible pour ne pas influencer notre perception de la coloration de tels matériaux [Chap. I. 2. 2. b)]. Dans la région UV du spectre, l'absorption s'illustre par un large front de coupure de la fenêtre de transmission. Le désordre structural caractéristique de l'état amorphe du verre induit une distribution d'états supplémentaires au voisinage des bandes de valence et de conduction, impliquant que la longueur d'onde de coupure n'est donc pas une valeur discrète et unique $\hbar\omega_{cut\ off}$. Si le verre est dopé par des métaux de transition, tel que l'argent, la fenêtre de transmission du matériau diminue dans l'UV puisque les atomes d'oxygène partagent plus facilement leurs électrons avec les cations, diminuant ainsi l'énergie de la bande interdite. Selon la composition de la matrice vitreuse et du degré d'oxydation de l'argent, le front de coupure de la bande de transmission peut atteindre la région proche UV-Visible du spectre induisant une légère coloration au verre.

L'inclusion d'un nombre relativement importante de nanoparticules d'argent au sein d'une matrice vitreuse induit pareillement une coloration du verre. Cependant ici, cela est dû à l'ajout dans le spectre d'absorption d'un pic de résonance propre aux particules insérées, centré autour de 400 nm - 450 nm. La couleur d'un faisceau transmis à travers un tel échantillon sera donc jaune.

L'interprétation de cette résonance est la suivante : lorsqu'une particule métallique sphérique de rayon \emptyset est plongée dans une onde électromagnétique plane de longueur d'onde $\lambda \gg \emptyset$, le champ électrique oscillant provoque le déplacement collectif et cohérent des électrons de conduction dans le potentiel coulombien alors formé par le réseau équivalent de la nanoparticule chargée positivement [Figure 4. 2]. Ce type d'excitation est de ce fait appelée plasmon de surface, et génère des propriétés optiques linéaires et non linéaires incomparables à celles des métaux massifs.

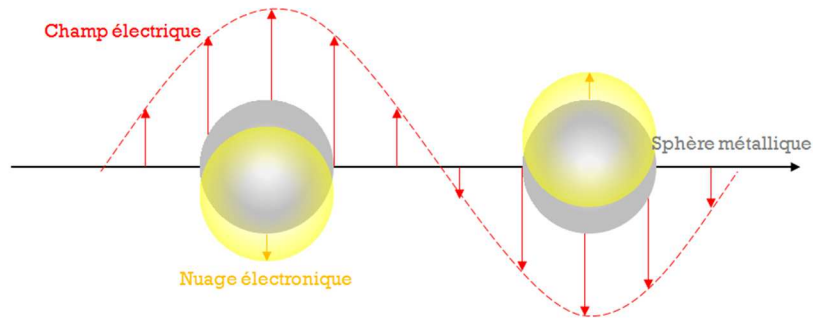


Figure 4. 2. Oscillation plasmon d'une nano-sphère métallique plongée dans un champ électrique \vec{E} , schématisée par le déplacement des électrons de conduction par rapport au noyau [189].

IV. 2. 2. b) Modèle de Drude et approximation quasi statique

Comme précisé par l'équation [4. 4], le coefficient d'absorption linéaire α est défini en fonction du coefficient d'extinction. Ce dernier est relié à la constante diélectrique complexe du matériau, qui se réduit à une réponse scalaire pour un milieu amorphe, et donc statistiquement isotrope :

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad [4. 5]$$

Ainsi, pour connaître la réponse optique des nanoparticules d'argent au sein d'une matrice vitreuse liée au coefficient d'absorption linéaire α , on doit exprimer la permittivité diélectrique du milieu composite. Le point de départ est l'expression de la constante diélectrique du métal grâce au modèle de Drude. Pour des structures sphériques suffisamment petites, on est alors en mesure d'exprimer la fréquence de résonance plasmon de surface dans le cadre de l'approximation quasi statique. Cette approximation sera ensuite ajustée en fonction de la forme de la nanoparticule.

o Modèle de Drude

Dans un métal massif, deux mécanismes électroniques interviennent dans l'interaction rayonnement/matière à l'origine des propriétés optiques. Le premier processus, dit interbande, est lié dans les métaux nobles, aux transitions de la bande d vers la bande de conduction sp à des énergies qui se situent alors dans le visible ou le proche UV. Le principe d'exclusion de Pauli impose qu'un électron excité par l'absorption du photon ne puisse qu'évoluer depuis son état fondamental vers un état non occupé de la bande de conduction. Il existe donc une fréquence Ω_{ib} qui détermine le seuil des transitions interbandes à $\hbar\Omega_{ib}$, et qui est à l'origine de la couleur caractéristique des métaux massifs. Pour l'argent on estime $\hbar\Omega_{ib} \approx 3,9 \text{ eV} \leftrightarrow 318 \text{ nm}$. Cependant, même si l'énergie du photon n'est pas suffisante pour induire des transitions $\hbar\omega < \hbar\Omega_{ib}$, la partie réelle de la constante diélectrique interbande $\varepsilon_{ib} = 1 + \delta\varepsilon_{ib}$ est affectée par des transitions dites virtuelles. Les relations de Kramers-Krönig peuvent être appliquées [190] afin de décrire la contribution interbande à la constante diélectrique globale du métal. La Figure 4. 3 (b) reproduit les résultats des parties réelle $Re(\varepsilon_{ib})$ et imaginaire $Im(\varepsilon_{ib})$ rapportés dans les références ci-après [188, 190]. Ceux-ci sont générés à partir de mesures expérimentales de réflexion et de transmission de films d'argent pour différentes longueurs d'onde.

Le second mécanisme est dit intrabande puisqu'il correspond aux transitions optiques au sein de la bande de conduction. Le modèle de Drude considère des électrons de densité N_e , de masse de l'électron m_e et de charge e , comme quasi-libres, tel un gaz d'électrons qui peut être soumis à un champ extérieur \vec{E} . Ceci permet de développer l'équation de la cinétique appliquée aux électrons de conduction, d'établir l'équation de la nouvelle contribution à la constante diélectrique ε_{drude} du matériau.

$$\varepsilon_{drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot (\omega \times \gamma_0)} \quad [4. 6]$$

Après calcul, l'énergie relative à la fréquence plasma pour l'argent est estimée à $\hbar\omega_p \approx 8.8 \text{ eV} \leftrightarrow 140 \text{ nm}$:

$$\omega_p^2 = \frac{N_e \cdot e^2}{m_e \cdot \varepsilon_0} \quad [4. 7]$$

Le taux moyen de relaxation des électrons γ_0 correspond au terme d'amortissement caractéristique de l'ensemble des processus de collisions. Pour l'argent, on estime ce taux $\gamma_0 \approx 2,7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [188], soit $\hbar \gamma_0 \approx 18 \text{ meV}$.

Dans l'intervalle optique vérifiant $\hbar\omega \gg \hbar \gamma_0$, il est possible de considérer l'approximation suivante :

$$\begin{cases} Re(\varepsilon_{drude}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ Im(\varepsilon_{drude}) = \omega_p^2 \times \frac{\gamma_0}{\omega^3} \end{cases} \quad [4. 8]$$

La courbe bleue en pointillé [Figure 4. 3 (a)] illustre le comportement de la partie réelle de cette contribution.

La susceptibilité diélectrique globale du matériau correspond à la somme des termes associés aux deux mécanismes électroniques intervenant lors de l'interaction rayonnement/matière. Les transitions optiques sans changement de bande et entre deux bandes électroniques conduisent donc à exprimer la constante diélectrique globale ε_m du métal :

$$\varepsilon_m = [Re(\varepsilon_{ib}) + i \times Im(\varepsilon_{ib})] - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\omega \times \gamma_0)} \quad [4. 9]$$

Ces parties réelles et imaginaires de la permittivité du métal ε_m sont calculées et tracées en Figure 4. 3 (a).

La structure électronique des métaux massifs et leur réponse aux sollicitations électromagnétiques traduisent un comportement classique au sens de la physique ondulatoire sollicitée, ce qui ne nécessite que très peu la prise en compte de phénomènes quantiques. À l'inverse, le rapport surface/volume des nanoparticules est dramatiquement différent en fonction de la taille des particules considérées, et le confinement de la nanoparticule est alors à prendre en compte lorsque sa taille est inférieure à quelques dizaines de nanomètres, comme décrit ci-après.

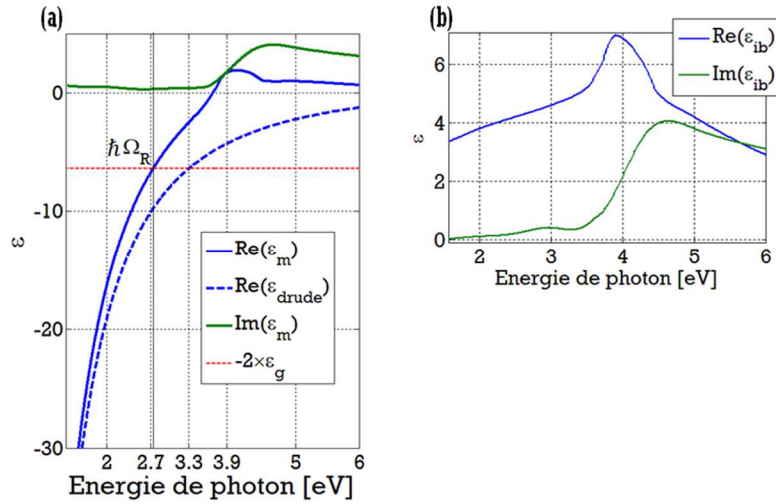


Figure 4. 3. (a) Représentation en bleu des parties réelles de la constante diélectrique de l'argent métallique ϵ_m et de la contribution intrabande selon le modèle de Drude ϵ_{drude} . En vert, la partie imaginaire de ϵ_m et en rouge la valeur supposée constante de $-2 \times \epsilon_g$ définie à partir de l'indice de réfraction de la matrice vitreuse LBG-Ag étudiée dans ce chapitre ($n = 1,79$). (b) Tracés des parties réelle et imaginaire de la contribution interbande selon des données expérimentales [190]

- Corrections sur le confinement de la nanoparticule

Le confinement de la nanoparticule est tout d'abord significatif lorsque le diamètre ($2 \times \emptyset$) de la nanoparticule est inférieur ou de l'ordre du libre parcours moyen des électrons de conduction. Pour l'argent cette grandeur vaut $l_f \approx 55 \text{ nm}$ [188]. On tient donc compte d'une première correction du confinement de la nanoparticule sur la valeur de ϵ_m , qui est ici essentiellement représentée à travers la contribution intrabande ϵ_{drude} par l'augmentation du taux de collisions γ des électrons intervenant dans le modèle de Drude. Un terme proportionnel à la fréquence de collision des électrons avec les surfaces est introduit de façon phénoménologique, en fonction de la taille de la nanoparticule et de la vitesse de Fermi des électrons v_F dans le métal :

$$\gamma = \gamma'_0 + g \times \frac{v_F}{2 \cdot \emptyset} \quad [4.10]$$

Pour l'argent la vitesse de Fermi est estimée à $v_F = 1.39 \times 10^{15} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Le facteur de proportionnalité g est une grandeur proche de l'unité, qui peut être éventuellement calculée selon le modèle et les approximations adoptées. Le lecteur trouvera toutefois plus de détails sur l'expression de $g(\omega)$ en référence [66]. On choisira dans ce chapitre, sauf si indiqué différemment, la valeur $g = 1$. Le taux de collisions intrinsèque est très similaire à celui du solide $\gamma'_0 \approx \gamma_0$.

Lorsque la taille de la nanoparticule est en dessous de 10 nm , le confinement de la nanoparticule, au sein d'un confinement quantique, altère considérablement les fonctions d'onde électroniques, en modifiant la probabilité de présence des électrons de conduction, mais aussi les électrons liés proche des interfaces nanoparticule/verre [188, 191]. Premièrement, les fonctions électroniques des électrons de conduction s'étendent plus loin que la sphère que l'on modélise par un rayon fixe \emptyset , définissant une zone d'exploration dans le matériau environnant à travers un

nouveau rayon un peu plus grand $\varnothing_e = \varnothing + d_{so}$, avec d_{so} la distance supplémentaire de « spill-out » qui est de l'ordre de l'angström et peu dépendant de \varnothing . Cet effet de « spill-out », ou débordement en français, doit être pris en compte dans la formule de la fréquence plasma ω_p [4. 7] à travers une correction de la densité électronique du métal massif :

$$(N_e)_e = N_e \times \left[\frac{\varnothing}{\varnothing_e} \right]^3 \quad [4. 11]$$

On comprendra, à travers l'équation [4. 14], que cette diminution de la densité électronique joue sur une légère variation de la position de la résonance plasmon vers de plus hautes longueurs d'onde. Expérimentalement, ce déplacement est observable pour des nanoparticules de métaux alcalins comme le lithium [192]. D'autre part, dans le cas des métaux nobles, les fonctions électroniques des électrons liés, c'est-à-dire localisés dans le volume de la nanoparticule, sont aussi modifiées. Ceci induit une réduction de leur contribution à la partie réelle de la constante diélectrique interbande [188, 193]. Comme précédemment, par l'équation [4. 14], on comprendra que cette diminution de $Re(\varepsilon_{ib})$ peut impacter aussi sur la position de la résonance plasmon vers de plus courtes longueurs d'onde.

Les deux derniers effets de confinement quantique de la nanoparticule, respectivement dus aux électrons de conduction et liés se compensent à peu près jusqu'à une taille déterminée expérimentalement pour les nanoparticules d'or et d'argent à environ $\varnothing \approx 5 \text{ nm}$ [192]. En dessous cette taille critique et pour les métaux nobles, l'effet de confinement quantique sur les électrons liés devient plus important et la littérature rapporte un déplacement, bien que faible, vers le bleu de la résonance plasmon pour des rayons décroissants des nanoparticules.

- o Approximation quasi statique

Pour des particules de quelques nanomètres, telles que $\varnothing \ll 0.01 \times \lambda$, l'approximation quasi statique est applicable, puisque le champ électrique est considéré comme uniforme à l'intérieur des sphères. Le système se résout donc comme un problème de type électrostatique : la polarisation d'une sphère sous l'influence d'un champ uniforme \vec{E}_0 (mais tout de même variable au cours du temps) et plongée dans un milieu environnant de constante diélectrique ε_g . L'oscillation des électrons de la bande de conduction sous l'influence de ce champ induit un dipôle \vec{p} qui oscille en phase.

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0 \times \varnothing^3 \times \frac{\varepsilon_g \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_g)}{\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g} \times \vec{E}_0 \quad [4. 12]$$

L'approximation quasi statique, basée sur la petite taille des nanoparticules, doit considérer le confinement de la nanoparticule. Ainsi, le terme de permittivité ε_m [4. 9] est donc fonction de \varnothing puisqu'elle contient le taux de collisions γ exprimé selon la formule [4. 10]. Le dipôle \vec{p} induit par le champ uniforme est maximal à la fréquence de résonance plasmon de surface Ω_R lorsque le module du dénominateur de l'équation [4. 12] est minimal. En

supposant une dispersion négligeable, c'est-à-dire $Im(\varepsilon_m) \ll 1$ [Figure 4. 3 (a)], on obtient la condition d'égalité suivante :

$$\sqrt{[Re(\varepsilon_m(\Omega_R)) + 2. \varepsilon_g]^2 + [Im(\varepsilon_m(\Omega_R))]^2} = 0 \quad [4. 13]$$

$$\leftrightarrow Re(\varepsilon_m(\Omega_R)) = -2. \varepsilon_g$$

La condition [4. 13] peut être illustrée graphiquement par l'interception des courbes $Re(\varepsilon_m)$ et $(-2. \varepsilon_g)$ en [Figure 4. 3 (a)]. Au point joignant les deux courbes, on trouve Ω_R . La longueur d'onde de la résonance plasmon de surface augmente donc avec l'indice du milieu environnant.

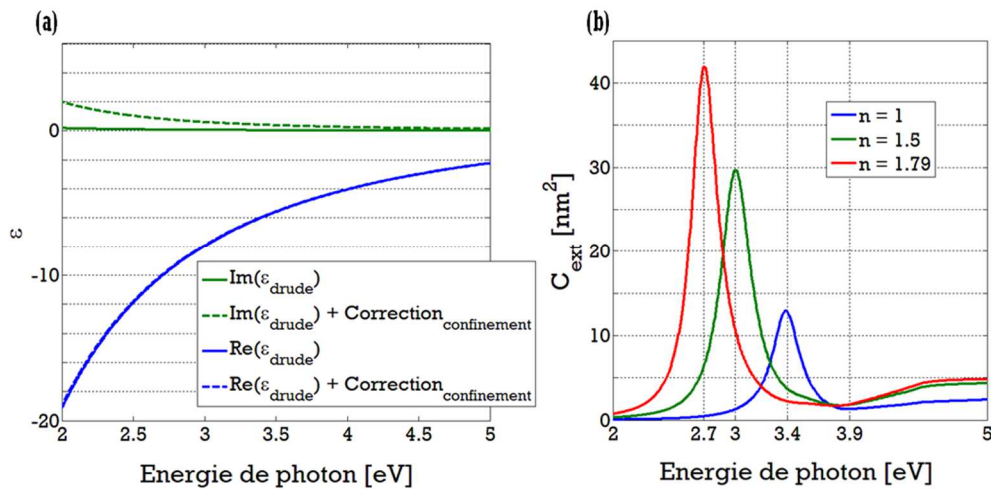


Figure 4. 4. (a) Représentation des parties réelles (en bleue) et imaginaires (en vert) de la contribution interbande à la constante diélectrique de l'argent selon le modèle de Drude ε_{drude} , avec et sans correction du taux de collisions [4. 10]. (b) Calcul de la section efficace d'extinction, à partir de l'équation [4. 14], d'une nanoparticule d'argent de rayon $\phi = 2.5 \text{ nm}$ plongée dans des milieux diélectriques d'indices différents : le vide ($n = 1$), un verre de type silice ($n = 1.5$) et une matrice vitreuse de composition LBG-AG étudiée dans ce chapitre ($n = 1.79$). Comme $2. \phi \ll l_f$, la correction du confinement de la nanoparticule sur ε_{drude} est prise en compte, cependant celle du confinement dû aux électrons de conduction et liés sur $Re(\varepsilon_{ib})$ et ω_p n'est pas appliquée.

Pour les applications numériques et graphiques, on détermine ici ε_g à partir de l'indice de réfraction de la matrice vitreuse LBG-Ag étudiée dans ce chapitre ($n = 1,79$). Même avec la prise en compte du confinement de la nanoparticule, on peut utiliser l'approximation de $Re(\varepsilon_{drude})$ obtenue en équation [4. 8] [Figure 4. 4 (a), courbes bleues]. L'estimation de la fréquence de résonance plasmon de surface d'une nanoparticule, contenue dans matrice vitreuse supposée non absorbante de permittivité réelle ε_g , est donnée par :

$$Re(\varepsilon_{ib}) - \frac{\omega_p^2}{\Omega_R^2} = -2. \varepsilon_g \quad [4. 14]$$

$$\leftrightarrow \Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{Re(\varepsilon_{ib}) + 2. \varepsilon_g}}$$

En ne prenant pas en compte des corrections sur le confinement de la nanoparticule expliqué précédemment, l'expression de Ω_R décrite par l'approximation quasi statique n'est pas une fonction de la taille \emptyset de la nanoparticule. Expérimentalement [194], la position de la résonance plasmon ne varie donc pas avec \emptyset lors de l'inclusion de nanoparticules ($\emptyset \approx 10 \text{ nm}$) d'argent dans un verre sodocalcique. Les résultats, en référence [191], présentent une résonance à $3.05 \text{ eV} \sim 406 \text{ nm}$, grandeur que l'on retrouvera en traçant la section efficace d'extinction de nanoparticule dans de la silice en Figure 4. 4 (b). Cette position dite quasi stable n'est pas vraie dans tous les cas, puisque la dispersion optique peut devenir importante dans certains environnements. Il apparaît une augmentation importante de la position de la résonance de l'énergie avec \emptyset lorsque la nanoparticule est plongée dans un gaz d'argon par exemple [191].

À travers l'équation [4. 14], on retrouve toutefois les deux mécanismes électroniques : la contribution des électrons de conduction à travers le rôle de la fréquence plasmon ω_p des électrons de conduction du métal choisi, et la contribution des électrons liés qui provoque un déplacement de la fréquence de résonance par rapport à celle d'un gaz contenant uniquement des électrons libres : $Re(\varepsilon_m) = Re(\varepsilon_{drude})$ et $\Omega_R = \omega_p / \sqrt{1 + 2 \cdot \varepsilon_g}$. Effectivement, par l'interception des courbes de la Figure 4. 3 (a), on met en relief la décroissance de l'énergie, et donc l'augmentation de la longueur d'onde associée à la résonance plasmon de surface $\hbar \Omega_R(LBG) \approx 2.7 \text{ eV} \leftrightarrow 459 \text{ nm}$ comparé à celle du gaz d'électrons dans le vide $\hbar \Omega_R(gaz) \approx 3.25 \text{ eV} \leftrightarrow 381 \text{ nm}$. Les positions relatives de ces résonances sont aussi approximativement retrouvées sur le graphique [Figure 4. 4 (b)] des sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule dans ces différents milieux.

L'approximation quasi statique traitant ici d'une unique nanoparticule contenue dans un milieu environnant, on emploie la notion de section efficace d'extinction C_{ext} afin d'évaluer la réponse optique de cette nanoparticule. Tout d'abord, l'évaluation de l'énergie rayonnée par le dipôle \vec{p} décrit par l'équation [4. 12] sur une surface fermée entourant la sphère permet de déterminer la section efficace de diffusion C_{diff} [195]. Celle-ci est donc définie par le rapport entre la puissance prélevée au faisceau par diffusion et la puissance incidente. De même, la section efficace d'absorption C_{abs} est le rapport de la puissance prélevée au faisceau par absorption sur la puissance incidente.

La section efficace de diffusion C_{diff} est proportionnelle au carré du volume $V = \frac{4}{3} \pi \cdot \emptyset^3$ de la nanoparticule métallique plongée dans le champ, et celle-ci décroît rapidement avec la longueur d'onde illuminatrice suivant la même dépendance en λ^{-4} que la diffusion Rayleigh, vérifiant ainsi $C_{diff} \propto V^2 \times \lambda^{-4}$ [195]. La section efficace d'absorption C_{abs} , quant à elle, est proportionnelle au volume de la particule sur la longueur d'onde, vérifiant $C_{abs} \propto V \times \lambda^{-1}$ [4. 15]. La section efficace d'extinction est alors la somme des sections efficaces de diffusion et d'absorption. Dans l'approximation quasi statique, la contribution de type diffusion est négligeable devant la contribution d'absorption, puisque $C_{diff} / C_{abs} \propto V \times \lambda^{-3} \ll 1$ dans notre cas d'étude où les nanoparticules sont de tailles bien inférieures aux longueurs d'onde. Ainsi, C_{ext} est directement équivalente à la section efficace d'absorption dans l'approximation quasi statique [Figure 4. 4 (b)].

$$C_{ext}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \times \left(\frac{4}{3}\pi \cdot \emptyset^3\right) \cdot [\varepsilon_g]^{\frac{3}{2}} \times \frac{Im(\varepsilon_m)}{|\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g|^2} \quad [4. 15]$$

$$\leftrightarrow C_{ext}(\omega) = \frac{18\pi}{\lambda} \times V \cdot [\varepsilon_g]^{\frac{3}{2}} \times \frac{Im(\varepsilon_m)}{[Im(\varepsilon_m)]^2 + [Re(\varepsilon_m) + 2 \cdot \varepsilon_g]^2}$$

Lorsque la taille de la nanoparticule augmente, la diffusion devient beaucoup plus importante. L'approximation quasi statique et les expressions précédentes ne sont plus applicables. Le problème doit alors être traité selon la théorie de Mie [Chap. IV. 2. 2. c)].

L'expression précédente est bien constituée d'un terme de résonance décrite par une fonction de type Lorentzienne. L'analyse de cette fonction permet de retrouver la condition de résonance plasmon $Re(\varepsilon_m(\Omega_R)) + 2 \times \varepsilon_g = 0$, ainsi que la position spectrale associée d'une part et la largeur spectrale à mi-hauteur proportionnelle à $Im(\varepsilon_m(\Omega_R))$ d'autre part. Dans le cas des nanoparticules d'argent, la position de la résonance plasmon de surface $\hbar \Omega_R$ est supérieure à 3.25 eV environ, ce qui est adéquat puisqu'elle se trouve suffisamment écartée de l'absorption interbande du métal qui correspond à la gamme spectrale supérieure à $\hbar \Omega_{ib} \approx 3,9$ eV. Sur la Figure 4. 4 (b), on peut cependant observer la contribution interbande des électrons liés avec l'augmentation de C_{ext} aux plus hautes énergies. Néanmoins, pour des nanoparticules d'or ou de cuivre, les transitions interbandes sont de plus basses énergies $\hbar \Omega_{ib}(Au) \approx 2.3$ eV – $\hbar \Omega_{ib}(Cu) \approx 2.1$ eV et se superposent alors à la résonance plasmon de surface [188], rendant plus complexe l'analyse spectrale de la section efficace d'extinction.

- Nanoparticules non sphériques

Bien que la modification de la taille des nanoparticules n'altère par la position de la résonance plasmon selon l'approximation quasi statique, la forme des nanoparticules change l'expression présentée précédemment [4. 15]. Dans le cas de particules de forme sphéroïde, la modélisation de la réponse optique doit inclure un facteur de géométrie de dépolarisation [188]. Le coefficient d'absorption est alors défini par l'expression suivante [195, 196] :

$$C_{ext} = \frac{\omega}{c} \times V \times [\varepsilon_g]^{\frac{3}{2}} \times \sum_{j=1}^3 \left\{ \frac{1}{L_j} \times \frac{Im(\varepsilon_m)}{[Im(\varepsilon_m)]^2 + [Re(\varepsilon_m) + \left(\frac{1-L_j}{L_j}\right) \cdot \varepsilon_g]^2} \right\} \quad [4. 16]$$

avec j relatif aux trois axes du système de coordonnées (x, y, z) . Les facteurs géométriques de dépolarisation L_j se calculent à partir d'une intégration liée aux axes générés par la géométrie du sphéroïde a_j . Dans le cas d'une sphère, on retrouve l'équation [4. 15] en posant $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$.

$$L_j = \int_0^\infty \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot a_3}{2\sqrt{(s+a_1) \cdot (s+a_2) \cdot (s+a_{13})}} \cdot ds \quad [4. 17]$$

IV. 2. 2. c) Théorie de Mie

Pour des nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres, l'approximation quasi statique n'est plus applicable. Le champ électromagnétique n'est en effet plus assimilable à un champ constant dans l'espace sur tout le volume de la particule. La particule n'oscille donc plus comme un dipôle unique. Le modèle développé par Mie est alors basé sur la résolution du système en géométrie sphérique en utilisant un développement multipolaire et en respectant les conditions aux limites imposées par l'interface objet/environnement. L'onde diffusée par une nanoparticule métallique sera donc une superposition linéaire d'ondes sphériques divergentes étant rayonnées par des multipôles bien définis. On calcule les nouvelles sections efficaces de diffusion et d'absorption de la particule unique comme la somme des contributions de chaque multipôles [188]. Si le rayon \emptyset de la particule est faible, l'approximation dipolaire est appliquée à ce modèle et permet évidemment de retrouver l'expression C_{ext} équivalente à celle de l'approximation quasi statique [4. 15].

Cette théorie rapporte de bonnes corrélations entre équations et spectres expérimentaux de suspensions colloïdales de nanoparticules d'or [176], avec l'augmentation de la longueur d'onde de la résonance plasmon avec la taille de la particule, due à la forte influence des termes multipolaires. Cependant, la théorie de Mie se limite au cas de grosses particules isolées, c'est-à-dire pour des distances caractéristiques entre nanoparticules métalliques voisines suffisamment grandes pour ne pas considérer le milieu comme composite. Dans le cas de notre sujet d'étude, le matériau métal/verre formé présente une densité significative de particules, correspondant à un matériau composite se comportant comme un milieu effectif. Ceci impose alors que l'interaction rayonnement/matière soit traitée en utilisant la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett.

IV. 2. 2. d) Théorie de Maxwell-Garnett

On considère maintenant un ensemble de nanoparticules de densité volumique ρ_{NP} incluses au sein d'une matrice vitreuse, supposée non absorbante et de permittivité réelle ϵ_g . Si la taille \emptyset des nanoparticules est suffisamment petite, l'approximation quasi statique est applicable au système, lorsque les nanoparticules sont plongées dans un champ \vec{E} . On peut alors utiliser des équations présentées en Chap. IV. 2. 2. b). Cependant, la réponse optique totale de ce milieu composite métal/verre est à présent décrite de façon globale par une constante diélectrique effective ϵ_{eff} . Cette partie présente le raisonnement mathématique complet de la théorie de Maxwell-Garnett dans deux cas distincts. Premièrement, on traite le cas d'une densité très faible, tel que les nanoparticules sont présumées indépendantes entre elles. Puis, on considère la densité du système comme modérée, c'est-à-dire suffisamment forte pour que les interactions électromagnétiques collectives entre les particules puissent être considérées, et cela à travers une faible correction du champ électrique macroscopique \vec{E} vu localement par les nanoparticules.

- Faible densité de nanoparticules

L'interaction rayonnement/matière dans le matériau composite est gouvernée par la polarisation totale \vec{P}_{tot} , qui est la somme des contributions de la polarisation due à la matrice vitreuse $\vec{P}_m = \epsilon_0 \cdot \chi_g \cdot \vec{E}$ et aux nanoparticules \vec{P}_{NP} . Le déplacement total des charges du matériau plongé dans le champ \vec{E} s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{eff} \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \overrightarrow{P_{tot}} \quad [4. 18]$$

$$\leftrightarrow \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{eff} \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_g - 1) \cdot \vec{E} + \overrightarrow{P_{NP}}$$

Dans l'approximation quasi statique, on exprime la contribution volumique $\overrightarrow{P_{NP}}$ comme directement proportionnelle à la polarisation d'un unique dipôle \vec{p} (tel que présenté en équation [4. 12]), avec $\overrightarrow{P_{NP}} = \rho_{NP} \times \vec{p}$. En supposant les nanoparticules identiques en taille, on obtient l'expression de la constante diélectrique effective d'un milieu composite peu dense en nanoparticules :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_g + 3f \times \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_g)}{\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g} \quad [4. 19]$$

où $f \in [0, 1]$ est le facteur de remplissage¹⁶ des nanoparticules métalliques dans le volume de l'échantillon de verre. Après calculs, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective d'un milieu sont définies par :

$$\begin{cases} Re(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g \times \left(1 + 3f \times \frac{[Re(\varepsilon_m) - \varepsilon_g]^2 + [Im(\varepsilon_m)]^2}{[Re(\varepsilon_m) + 2 \cdot \varepsilon_g]^2 + [Im(\varepsilon_m)]^2} \right) \\ Im(\varepsilon_{eff}) = 3f \times [\varepsilon_g]^2 \times \frac{Im(\varepsilon_m)}{[Re(\varepsilon_m) + 2 \cdot \varepsilon_g]^2 + [Im(\varepsilon_m)]^2} \end{cases} \quad [4. 20]$$

La densité et la taille des nanoparticules étant très faibles, nous pouvons associer les équations [4. 20] dans la limite asymptotique où $f \rightarrow 0$. Le terme de correction de milieu effectif de la partie réelle de la permittivité peut être négligé, et on obtient $Re(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g$. De plus, si $f = 0$ le milieu, ne contenant pas de nanoparticule, est rigoureusement équivalent à la matrice de verre non absorbante, et on retrouve également que $Im(\varepsilon_{eff}) = 0$.

L'approximation quasi statique est ici utilisée dans le cadre du modèle Maxwell-Garnett qui traite un ensemble de nanoparticules faiblement denses et contenues dans un milieu diélectrique environnant. On emploie donc l'expression du coefficient d'absorption linéaire α vue en [4. 4] afin d'évaluer la réponse optique de cet ensemble. À partir de [4. 5], on pose le coefficient d'extinction $\kappa_{eff} = Im(\sqrt{\varepsilon_{eff}})$ pour obtenir l'expression de α :

$$\alpha_{eff}(\omega) = \frac{2\omega}{c} Im\left(\sqrt{\varepsilon_{eff}(\omega)}\right) \quad [4. 21]$$

¹⁶ On précise que la densité volumique ρ_{NP} est associée à un nombre N_{NP} de nanoparticules sphériques, de volumes V_{NP} et comprise dans le verre de volume V_{tot} . On obtient donc l'expression $\rho_{NP} = N_{NP}/V_{tot}$. Ainsi le facteur de remplissage est : $f = \rho_{NP} \times V_{NP}$, d'où la simplification réalisée dans l'équation [4. 19].

La Figure 4. 5 (b) représente l'augmentation en intensité des spectres des coefficients d'absorption linéaire de nanoparticules métalliques sphériques d'argent avec l'augmentation de la densité. Il apparaît aussi avec ce modèle, une légère augmentation de la largeur spectrale avec f .

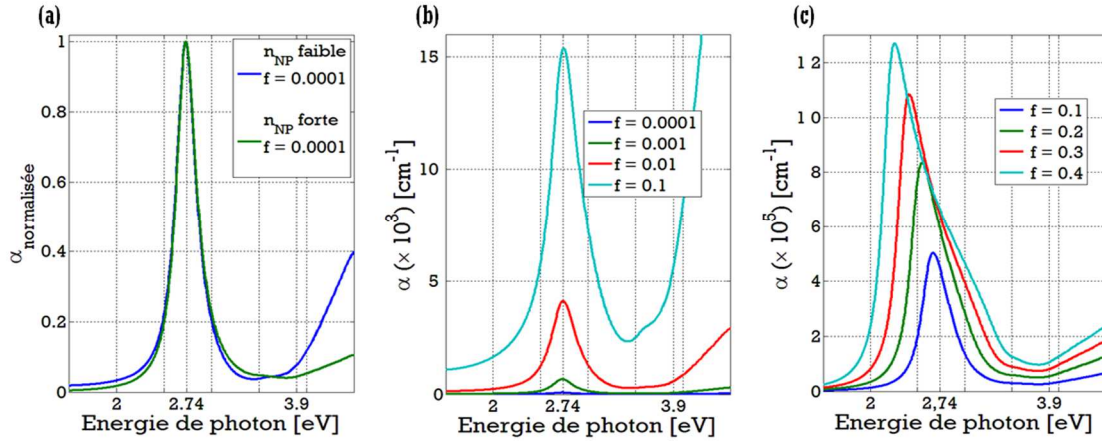


Figure 4. 5. À partir d'un programme de calculs Matlab [A. 3], modélisations d'un ensemble de nanoparticules d'argent de rayon $\phi = 2.5 \text{ nm}$ plongées dans un verre composition type LBG. Comme $\phi \ll l_f$, la correction sur ε_{drude} du taux de collisions selon le confinement [4. 10] et l'approximation quasi statique sont considérées. (a) Comparaison de l'influence de la définition de la constante diélectrique à très faible [4. 19] ou forte densité [4. 25] sur $\alpha_{normalisée}$ avec le même taux de remplissage $f = 0.1 \text{ ‰}$. (b) Augmentation de l'amplitude de α principalement avec le facteur de remplissage, pour l'expression de ε_{eff} à très faible densité. (c) Augmentation de l'amplitude et déplacement vers le rouge avec le facteur de remplissage, pour ε_{eff} défini à forte densité.

La position des pics des résonances plasmon de surface, de l'ensemble des nanoparticules incluses dans la matrice vitreuse, est inchangée et localisée exactement à $\lambda_R = 453 \text{ nm}$, c'est-à-dire très proche de nos estimations précédentes. Les grandeurs typiques utilisées sont précisées dans la légende.

- « Forte » densité de nanoparticules

Avec l'augmentation de la teneur des nanoparticules métalliques au sein d'une matrice vitreuse, les distances caractéristiques diminuent et affectent significativement les propriétés optiques linéaires et non linéaires du matériau hybride. Le processus d'obtention du coefficient d'absorption linéaire α du système est le même. Cependant, on modifie ici légèrement l'expression de la constante diélectrique effective d'un milieu composite ε_{eff} . Pour cela, la contribution de la polarisation due aux nanoparticules \overrightarrow{P}_{NP} , exposée dans l'équation [4. 18], est corrigée en tenant compte d'une correction faible du champ macroscopique \vec{E} vu localement par les nanoparticules. Dans l'expression du dipôle \vec{p} , défini par l'approximation quasi statique [4. 12], le champ \vec{E} est remplacé par la formule du champ local \vec{E}_l qui introduit la correction de Lorentz :

$$\overrightarrow{P}_{NP} = 3\varepsilon_0 \times f \times \frac{\varepsilon_g \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_g)}{\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g} \times \left[\vec{E} + \frac{\overrightarrow{P}_{NP}}{3\varepsilon_0 \times \varepsilon_g} \right] \quad [4. 22]$$

Après simplification du système, on retrouve l'expression de Lorentz-Lorenz :

$$\vec{P}_{NP} = \varepsilon_0 \times \left[\frac{3 \cdot f \times \frac{\varepsilon_g \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_g)}{\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g}}{1 - \left(f \times \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_g}{\varepsilon_m + 2 \cdot \varepsilon_g} \right)} \right] \times \vec{E} \quad [4. 23]$$

En supposant encore que les nanoparticules sont identiques en taille, on obtient la relation de Maxwell-Garnett [4. 24] en simplifiant l'équation [4. 18] suite à l'injection de [4. 23] :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_g}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_g} = f \cdot \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_g}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_g} \quad [4. 24]$$

En isolant ε_{eff} , on obtient l'expression analytique de la constante diélectrique du matériau composite, énoncée en fonction de celle de la matrice vitreuse environnante ε_g et des particules ε_m , et exprimée par l'équation [4. 9] :

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_g \frac{[\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_g] + 2 \times f \cdot [\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_g]}{[\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_g] - f \cdot [\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_g]} \quad [4. 25]$$

Comme précédemment, si $f = 0$ le milieu, ne contenant pas de nanoparticule, est équivalent à la matrice de verre non absorbante $Re(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g$ et $Im(\varepsilon_{eff}) = 0$.¹⁷

La Figure 4. 5 (a) illustre les positions et largeurs spectrales de la résonance plasmon de surface définies par l'analyse du coefficient d'absorption linéaire normalisé pour une très faible densité, tel que $f = 1 \text{ ‰}$. Ces positions et largeurs spectrales sont exactement les mêmes, que ce soit pour un calcul avec une constante diélectrique décrite pour une hypothèse préalable de très faible densité, en équation [4. 20], ou pour une expression compatible avec de fortes densités, en équation [4. 25]. Ceci signifie qu'un tel facteur de remplissage $f = 1 \text{ ‰}$ est dans la limite asymptotique des faibles densités de nanoparticules, au moins pour les énergies inférieures à 3.9 eV. La Figure 4. 5 (c) illustre un fort décalage de la position des pics des résonances plasmon de surface, vers les plus hautes longueurs d'onde avec l'augmentation de la densité. Il apparaît aussi avec ce modèle de « forte » densité, un important élargissement spectral et encore une fois l'augmentation en intensité des spectres.

Pour conclure, le modèle de Maxwell-Garnett, qui est défini pour de très faible et plus forte densités, semble suffisant pour décrire la réponse optique de nos matrices vitreuses contenant des petites nanoparticules. L'utilisation de l'approximation quasi statique ne permet pas de tenir compte des contributions multipolaires générées par de grosses nanoparticules décrites selon la théorie de Mie. En effet, les corrélations théorie/expérience ont démontré que la théorie de Maxwell-Garnett se limitait à des particules de quelques dizaines de nanomètres [197].

¹⁷ Les parties réelle et imaginaire de la nouvelle constante diélectrique effective sont un peu plus compliquées que celles définies au système d'équations [4. 20]. Le lecteur intéressé peut retrouver plus de détails en annexe [A. 2].

IV. 3. Matériaux et protocole expérimental

IV. 3. 1) Les matrices vitreuses

Les verres de borogermanate de lanthane (LBG) et de germano-gallate (GGN & GGNB), utilisés au cours de mon projet de recherche, ont été produits respectivement dans les laboratoires de chimie de l'ICMCB à Bordeaux et du COPL à Québec. Bien que non-commerciaux, la fabrication par fusion-trempe de ces compositions vitreuses a permis la préparation d'échantillons de très bonne qualité optique, transparents et très homogènes. Ces compositions acceptent un fort taux de dopage en sel d'argent, de l'ordre du pourcent.

IV. 3. 1. a) Borogermanate de lanthane

La composition des verres borogermanate de lanthane sans argent est $25 \text{ La}_2\text{O}_3 - 25 \text{ B}_2\text{O}_3 - 50 \text{ GeO}_2$ mol%. Dans le cas des compositions avec incorporation d'oxyde d'argent Ag_2O de quantité $x = 1, 1.5$ ou 2 mol%, la composition s'écrit $(100-x) [25 \text{ La}_2\text{O}_3 - 25 \text{ B}_2\text{O}_3 - 50 \text{ GeO}_2] + x \text{ Ag}_2\text{O}$ mol%. Ils ont été fabriqués par Alexia Corcoran et Noor Makria au cours de leur stage universitaire au laboratoire ICMCB à Bordeaux. Les échantillons ont été fabriqués sous atmosphère ambiante par technique conventionnelle de fusion à haute température puis trempe. Lors de la synthèse, les poudres choisies ont été du La_2O_3 (Aldrich, 99,99%), H_3BO_3 (Alfa Aesar, 99,9995%)¹⁸, GeO_2 (Aldrich, 99,99%) et AgNO_3 (99,995%). Ces poudres sont pesées et mélangées, puis placées dans un creuset en platine puis chauffées jusqu'à 1250 °C. La durée de la synthèse est de 2, 10, 14 et 16 heures, respectivement pour les échantillons LBG contenant 0, 1, 1.5 et 2 mol% d' Ag_2O . Après la trempe, les échantillons sont recuits pendant 15 heures pour relaxer les contraintes mécaniques figées lors de la trempe, à une température inférieure de quelques dizaines de degrés à la température de transition vitreuse des matrices, et enfin refroidis doucement à température ambiante.

- Intérêt de cette matrice vitreuse

Les verres LBG non dopés argent sont des matrices très intéressantes dans le domaine de la fabrication de vitrocéramiques. En effet, ces verres peuvent générer une cristallisation, dite congruente¹⁹, de phases ferroélectriques LaBGeO_5 lors de la dévitrification de cette composition. En annexe [A. 4. 1]), le lecteur retrouvera le principe de nucléation-croissance appliqué à la formation des phases cristallines, ainsi qu'un bref état de l'art dans le cas des cristallites dans les LBG, par traitement thermique [A. 4. 3. a)] ou par irradiation laser [A. 4. 3. b)].

Cependant, nous précisons ici quelques points importants. Tout d'abord, Gupta *et al.* et Takahashi *et al.* [198, 199], ont démontré qu'une précipitation de cristaux, par traitement thermique, avec 80% de remplissage de l'échantillon initial vitreux, permet une génération d'un signal de second harmonique égal à celui du cristal LaBGeO_5 équivalent

¹⁸ L'analyse par microsonde, effectuée par A. Corcoran, a mis en évidence l'évaporation du B_2O_3 à travers l'étape de fusion. Ainsi, lors de la synthèse, l'expérimentatrice a ajouté 10% de la masse du bore, bien que le déficit reste maintenu selon l'analyse par microsonde après cette correction.

¹⁹ Lors de sa cristallisation en phase ferroélectrique, la matrice vitreuse ne subit pas de redistribution des éléments atomiques, puisque le verre et la cristallite ont la même composition chimique.

[200]. Les cristaux obtenus sont alors de sphérolites de taille micrométrique, facilement détectables au microscope [201]. Le principal moyen de caractérisation structurale est l'analyse spectrale en μ -Raman [202].

D'autre part, Stone *et al.* [203, 204, 205] ont très récemment démontré l'obtention d'une cristallisation sélective spatiale en trois dimensions par irradiation laser femtoseconde, grâce à l'addition d'un équipement de chauffage de l'échantillon à 400°C. De plus, l'architecture cristalline LaBGeO₅ structurée par laser se trouve alignée selon la direction de déplacement \vec{S} du laser dans le matériau massif vitreux. Le processus de fabrication par traitement laser est donc pertinent pour obtenir des monocristaux orientés et s'accompagne d'un temps de formation de la cristallite relativement court, allant de 10 secondes jusqu'à la minute [203].²⁰

Des premières expérimentations d'irradiation laser effectuées sur cette matrice vitreuse LBG non dopée, avaient pour but de reproduire les résultats de Stone *et al.*, c'est-à-dire l'obtention d'une micro-cristallisation congruente localisée du verre en un cristal ferroélectrique orienté. Le banc de structuration laser avait donc été pourvu d'un système de porte-échantillon chauffant, atteignant une température maximale atteignable d'environ 500°C, et contrôlé en partie par un thermocouple. Des irradiations laser femtoseconde, en mode statique, ont été réalisées selon une étude paramétrique poussée, variant l'énergie des impulsions injectées, le nombre d'impulsions et la température estimée de l'échantillon. Comme observé dans la littérature [204], le chauffage de l'échantillon a permis de relaxer les contraintes impliquées lors d'une irradiation à forte énergie, ici $E > 2 \mu J$, et ainsi à éviter les fissures créées par l'emploi des paramètres utilisés par Stone *et al.*, afin d'obtenir la transition de la phase cristalline. Cependant, aucun développement d'interface et aucune génération de second harmonique due à la présence de cristallites ferroélectriques dans les zones irradiées n'ont été observés. Une caractérisation spectroscopique micro-Raman, a confirmé l'absence de phase microcristalline. Néanmoins, on notera que la résolution de l'ordre du micromètre de la plateforme de spectroscopie Raman ne permettait pas la révélation de nano-cristaux en faible pourcentage. Les résultats que l'on retrouve dans la littérature sont donc difficilement reproductibles. Les travaux de recherche ont donc été réorientés sur les matrices vitreuses dopées argent et structurées par laser pour former des nanoparticules métalliques. En termes de perspectives, on peut supposer que les inclusions de nanoparticules métalliques générées sélectivement et spatialement en volume du verre massif peuvent jouer le rôle de germes de nucléation initiant une cristallisation en trois dimensions. Ceci pourrait permettre ultérieurement de combiner les propriétés des structures métalliques et celles des cristaux ferroélectriques.

- Propriétés thermiques et physiques

Les propriétés thermiques des matériaux avec et sans argent sont listées dans la Table 4. 2 et permettent d'examiner l'influence de l'ajout d'oxyde d'argent Ag₂O au sein de la matrice hôte LBG.

²⁰ La cristallisation par irradiation laser est le résultat d'une irradiation à 800nm utilisant un amplificateur RegA (Coherent) Ti : Saphir avec un paramétrage de faisceau tel que le taux de répétition des impulsions est de 250 kHz et la durée d'impulsions de 70 fs. L'énergie employée étant de 1.5 μ J sous un objectif de microscope d'ouverture numérique 0.55 et de grandissement 50x. Lors de la structuration de structures micrométriques, la caractérisation des cristallites s'effectue avec une caméra qui image la zone de structuration et ainsi détecte les interfaces verres/cristal séparant des deux phases. De plus, les auteurs [81, 82, 83] ont installé un spectromètre associé au montage de structuration afin de visualiser la génération de second harmonique du faisceau laser à 400nm.

	T _g (°C) ± 3 °C	T _χ (°C) ± 3 °C	ΔT (°C) ± 6 °C	Densité ± 0.01
LBG (mol%) : 25 La ₂ O ₃ – 25 B ₂ O ₃ – 50 GeO ₂	702	794	92	4.88
99 [LBG] + 1 Ag ₂ O mol%	687	786	99	4.93
98.5 [LBG] + 1.5 Ag ₂ O mol%	669	786	117	4.97
98 [LBG] + 2 Ag ₂ O mol%	665	784	119	5.04

Table 4. 2. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^{\circ}\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran].

Comme observé au chapitre précédent dans les GPN, l'étude de la densité volumique de masse permet d'évaluer la compacité de la structure du réseau vitreux et reprend les mêmes remarques évoquées précédemment [Chap. III. 3. 1. b)]. Ici, la densité augmente monotone et régulière avec le pourcentage d'Ag₂O. Ceci montre l'absence de changement brusque dans la structure du réseau : les éléments dopants modifient légèrement la structure du réseau, mais ne participent pas à son réarrangement.

D'autre part et encore une fois, identiquement au chapitre précédent dans les GPN [Chap. III. 3. 1. b)], l'ajout d'oxyde d'argent au sein de la matrice diminue les températures de transition vitreuse et de fusion (non présentée ici). Ces modifications du comportement thermique traduisent la formation de liaisons ioniques métal-oxygènes moins énergétiques que des liaisons covalentes. La température de début de cristallisation diminue très légèrement puisque les ions Ag⁺ peuvent éventuellement jouer le rôle de défauts dans le processus de nucléation/croissance de structures cristallines, bien que la stabilité thermique ΔT du verre face à la cristallisation augmente avec le pourcentage molaire de l'argent.

Suite à la fabrication des verres, un nouveau traitement thermique est appliqué, afin de générer des nanoparticules en volume dans les échantillons dopés. On applique alors le même temps et la même température de recuit pour chacun des échantillons, c'est-à-dire $T = 680^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures. Les propriétés optiques de ces nouveaux verres seront analysées dans la partie résultats de ce chapitre [partie IV. 4. 1)]. Toutefois, on retrouve dans la Table 4. 3 les propriétés thermiques des ces matériaux avec et sans argent.

	T _g (°C) ± 3 °C	T _χ (°C) ± 3 °C	ΔT (°C) ± 6 °C
LBG	687	793	106
99 [LBG] + 1 Ag ₂ O mol%	675	792	117

98.5 [LBG] + 1.5 Ag ₂ O mol%	670	785	115
98 [LBG] + 2 Ag ₂ O mol%	663	780	117

Table 4. 3. Propriétés thermiques et physiques des matrices vitreuses LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, après traitement thermique de 2 heures à $T = 680^{\circ}\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran].

On retrouve la diminution des températures de transition vitreuse avec l'augmentation en pourcentage molaire d'oxyde d'argent, pour les mêmes raisons que celles évoquées auparavant : dépolymérisant du réseau vitreux, le rendant moins rigide. De plus, la stabilité thermique ΔT du verre face à la cristallisation augmente s'il y a incorporation d'argent, mais reste stable avec l'augmentation du pourcentage molaire.

- Propriétés optiques et absorbance

L'étude des interactions laser/matière, pour la formation de nanoparticules métalliques en volume d'un échantillon de verre LBG, s'effectue à la longueur d'onde $\lambda_{laser} = 800\text{nm}$. L'indice optique des échantillons LBG à cette longueur d'onde est de 1.803 [79] et suit la dispersion présentée en Figure 4. 6.

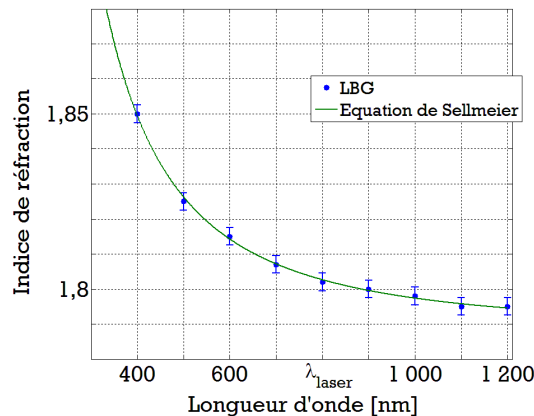


Figure 4. 6. Variation de l'indice de réfraction de la matrice vitreuse LBG non dopé [206] en fonction de différentes longueurs d'onde, et la modélisation selon l'équation de Sellmeier [3. 10].

On rappelle ici que le nombre d'Abbe V d'une matrice vitreuse peut être défini par l'équation [3. 11]. Le verre LBG se situe dans la section des verres *flint* sur le diagramme d'Abbe avec une valeur $V = 43$, il possède donc une dispersion chromatique dite modérée. L'ajout d'éléments d'argent au sein de cette matrice aura tendance à augmenter la valeur de V et donc diminuer la dispersion du verre.

Les mesures d'absorbance des échantillons vierges, c'est-à-dire non modifiés par irradiation laser ou par traitement thermique, permettent d'estimer le coefficient d'absorption linéaire dans la zone UV-Visible [Figure 4. 7].

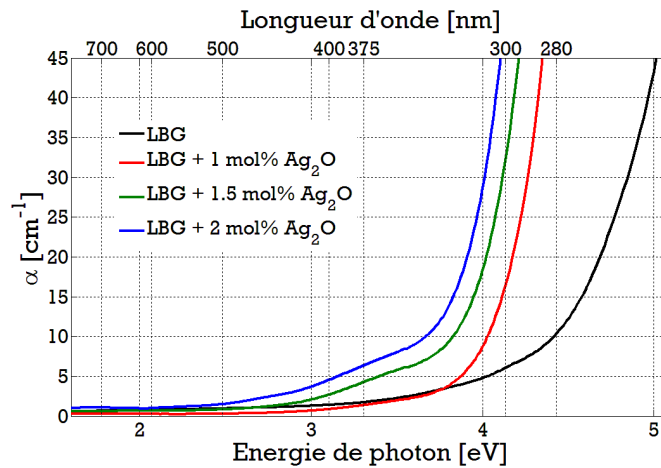


Figure 4. 7. Coefficients d'absorption linéaires des échantillons LBG avec et sans dopage en oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^{\circ}\text{C}$ [Résultats d'Alexia Corcoran] et présentant la diminution du front de coupure UV avec l'insertion des ions argent. Les courbes ont été corrigées par rapport aux réflexions de Fresnel.

Après correction des spectres en prenant en compte les pertes dues aux réflexions de Fresnel aux deux interfaces de l'échantillon, on obtient une valeur de α quasi nulle à la longueur d'onde de structuration λ_{laser} . De plus, comme observé au chapitre précédent dans les GPN, le front de coupure des matrices vitreuses avec argent est significativement déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde. On obtient une absorption complète de la plage spectrale en dessous de 230 nm par le verre non dopé et en dessous de 300 - 280 nm environ pour les verres dopés. Une autre bande d'absorption est observable autour de 375 nm sur les spectres contenant de l'argent, et augmente avec pourcentage molaire du dopant. L'étude en spectroscopie de fluorescence permet de comprendre l'origine de ces absorptions et de savoir en partie sous quelle forme l'argent se trouve au sein du réseau vitreux.

- Mécanisme de fluorescence dans les LBG dopés argent

On rappelle ici que le principe de la fluorescence est un processus de luminescence par lequel un ion ou une molécule passe d'un état excité à un état de plus basse énergie par une relaxation radiative. Pour être simple, ce mécanisme peut se décomposer en trois étapes. Premièrement, l'excitation permet à l'ion ou la molécule d'absorber la lumière sur une faible gamme d'énergie de photons, centrée sur la longueur d'onde excitatrice que l'on note ici λ_x . Puis vient la relaxation des niveaux vibrationnels des états électroniques excités du système vers le niveau vibrationnel le plus bas, l'énergie est transférée en général sous forme de chaleur au système environnant. Enfin, l'émission de fluorescence correspond à l'émission de lumière qui accompagne le passage du plus bas niveau vibrationnel de l'état excité vers le niveau fondamental. Cette émission s'opère aussi selon une gamme d'énergie de photons restreinte, centrée sur une longueur d'onde donc plus grande, notée ici $\lambda_{Em} > \lambda_x$, en accord avec le décalage Stokes associé.

La Figure 4. 8 illustre des spectres d'émission des échantillons, non modifiés par irradiation laser ou par traitement thermique, pour des excitations à $\lambda_x = 280 \text{ nm}$ [Figure 4. 8 (a) et (b)] et $\lambda_x = 375 \text{ nm}$ [Figure 4. 8 (c) et (d)]. La première longueur d'onde correspond approximativement au front de coupure des matrices vitreuses avec argent et la seconde correspond à la bande d'absorption observée en Figure 4. 7.

Dans les deux cas d'excitation, l'émission produite par la matrice LBG sans argent résulte probablement de défauts, qui ne sont visiblement pas générés dans les matrices avec argent.

Dans le cas d'une excitation à $\lambda_X = 280 \text{ nm}$, la bande d'émission, centrée à $\lambda_{Em} = 435 \text{ nm}$ dans les verres dopés, est attribuée aux ions Ag^+ . Grâce à la normalisation des spectres par rapport à leur maximum respectif [Figure 4. 8 (a)], on observe le léger décalage du maximum de cette bande vers de plus basses énergies avec l'augmentation du pourcentage molaire Ag_2O , ce qui traduit la réduction de la fenêtre de transmission observée en Figure 4. 7.

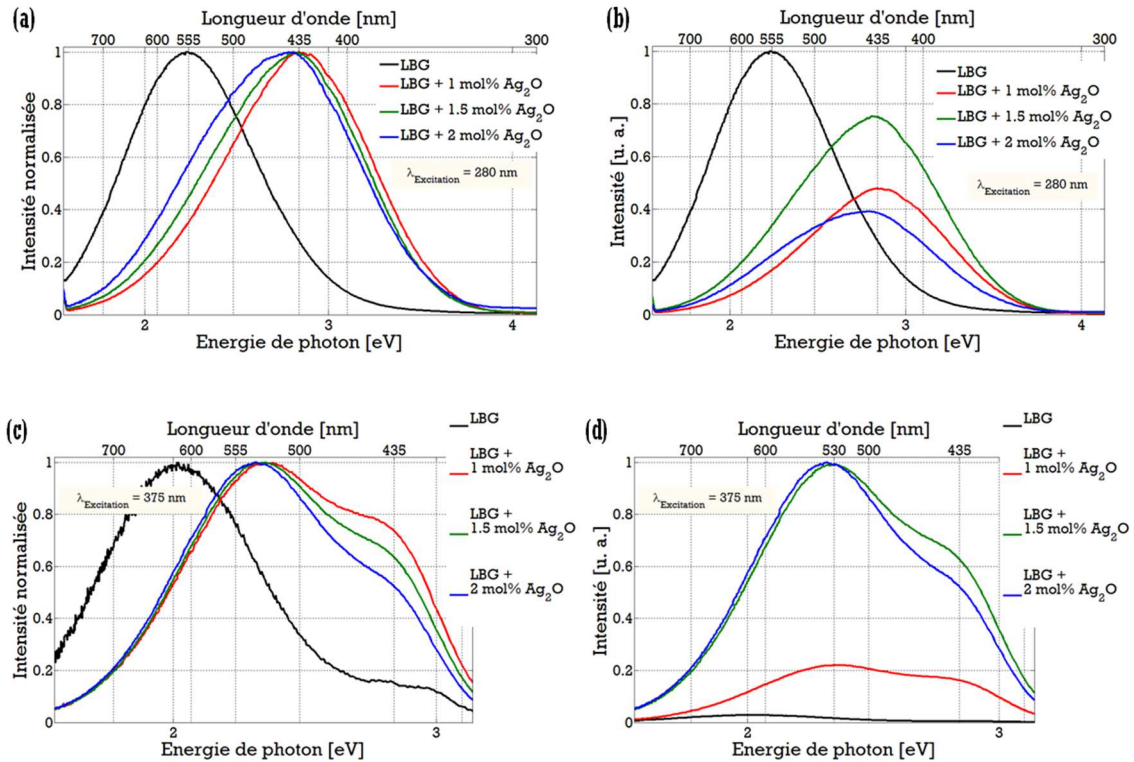


Figure 4. 8. Spectres d'émission des échantillons LBG avec et sans dopage d'oxyde d'argent, avant traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$ pour une excitation à (a, b) 280 nm et (c, d) 375 nm [A. Corcoran]. Les spectres sont d'une part (a, c) normalisés par rapport à leur maximum respectif et d'autre part (b, d) normalisés par rapport au maximum absolu.

La normalisation des spectres par rapport au maximum absolu [Figure 4. 8 (b)] permet d'obtenir un ordre de grandeur qualitatif quant à la quantité de fluorescence émise par les différents échantillons. En effet, leur forme, leur épaisseur, leur positionnement, mais aussi leur longueur de pénétration optique pour différentes longueurs d'onde d'excitation au cours de la mesure sont autant de facteurs qui peuvent altérer la comparaison de l'intensité des spectres obtenus, il faut rester prudent. Toutefois, on peut observer une émission maximale pour un dopage à 1.5 mol%, ce qui traduirait une saturation des ions Ag^+ en configuration dite isolée au sein du réseau. Au-delà de ce pourcentage, la densité d'atomes est trop importante. Il y a alors moins d'ions Ag^+ isolés et l'argent se regroupe, induisant une diminution de l'efficacité de fluorescence pour $\lambda_X = 280 \text{ nm}$.

Cependant, sans mesures complémentaires du déclin de la fluorescence en fonction du temps et de la température, il est difficile d'identifier exactement les éléments formés par ce regroupement d'atomes. Nous poserons donc ici la simplification de notations Ag_β , qui correspondra aux configurations dites de paire ou en agrégats réduits ou non [208]. De façon équivalente, nous posons la notation Ag_α associée aux ions Ag^+ isolés.

Dans le cas d'une excitation à $\lambda_x = 375 \text{ nm}$, deux bandes d'émission sont observables. En effet, à cette énergie de photon, la bande d'excitation des espèces Ag_α n'est pas égale à zéro, certains ions isolés sont donc encore excités et poursuivent le processus de fluorescence, ce qui explique la contribution centrée à $\lambda_{Em} = 435 \text{ nm}$. Cependant, pour cette énergie de photon $\lambda_x = 375 \text{ nm}$, on excite surtout les espèces Ag_β dont le maximum d'émission de luminescence est positionné à $\lambda_{Em} = 530 \text{ nm}$ [Figure 4.8 (c)]. La Figure 4.9 schématise de façon simple les trois étapes du mécanisme d'émission de fluorescence et rappelle les longueurs d'onde caractéristiques dans le cas des espèces Ag_α et Ag_β .

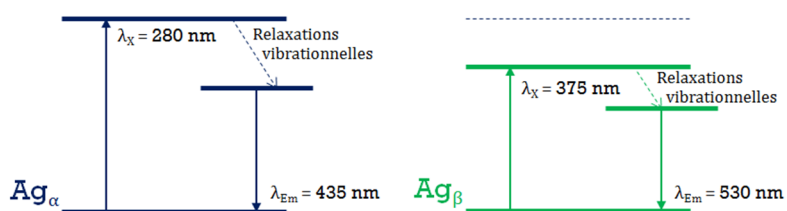


Figure 4.9. Schéma simplifié reprenant le processus d'excitation et d'émission de luminescence des deux groupes d'espèces d'argent extrait de l'analyse spectrale en Figure 4.8.

De plus, les ratios entre Ag_α et Ag_β peuvent être évalués d'un point de vue qualitatif. En effet, on observe que le rapport des deux espèces diminue [Figure 4.8 (c)] avec le pourcentage molaire en Ag_2O , favorisant ainsi les Ag_β qui causent donc la bande d'absorption observable en Figure 4.7 autour de $\lambda_x = 375 \text{ nm}$. La normalisation des spectres par rapport au maximum absolu [Figure 4.8 (d)] permet d'observer une émission très faible pour un dopage à 1 mol%, ce qui explique notre choix quand à l'utilisation de cette matrice à 1 mol% lors de nos irradiations laser. L'argent est mieux distribué au sein du réseau, sous configuration d'ions Ag^+ isolés. Dans le cas des dopages 1.5 et 2 mol%, les intensités mesurées sont équivalentes, ce qui traduit une capacité maximale de dopage très proche de 2 mol%.

IV. 3. 1. b) Germano-gallate

Les systèmes $GaO_{3/2} - GeO_2 - NaO_{1/2}$ et $GaO_{3/2} - GeO_2 - NaO_{1/2} - BaO$, ont initialement été étudiés et élaborés par Patricia Hée au cours de sa thèse de doctorat en cotutelle entre les laboratoires de chimie au COPL et à l'ICMBC [207]. Les matrices vitreuses fabriquées présentent une grande ouverture sur la fenêtre de transmission dans l'infrarouge, allant jusqu'à 5 à 6 μm et une susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ élevée. L'objectif premier de son projet était de concevoir une nouvelle gamme de fibres optiques, ce qui est envisageable grâce à une bonne stabilité thermique ($\Delta T = T_x - T_g$) du verre face à la cristallisation [207]. Ces verres sont ainsi prometteurs de par leur caractère fibrable et leur bonne transmission dans l'infrarouge, ce qui a fortement motivé nos études d'irradiations laser sur de tels systèmes vitreux.

De plus ces matrices de germano-gallate peuvent supporter de hautes concentrations d'ions Ag^+ , à travers l'incorporation d'oxyde d'argent Ag_2O de quantité 2 mol% par rapport à la matrice non dopée. Les verres utilisés lors de nos irradiations laser, ont été fabriqués par Noor Makria au cours de son stage universitaire au laboratoire ICMCB à Bordeaux.

Dans les mêmes conditions que précédemment, cette matrice a été réalisée sous atmosphère ambiante par technique conventionnelle de fusion à haute température puis trempe. Lors de la synthèse, les poudres choisies ont été du Ga_2O_3 (Aldrich, 99,99%), GeO_2 (Aldrich, 99,99%), $CaBaO_3$ (Sigma-Aldrich, 99%), $CaNa_2O_3$ (Sigma-Aldrich, 99,95%) et $AgNO_3$ (Alfa Aesar, 99,995%). Les proportions des oxydes utilisées lors de la synthèse de l'échantillon dopé argent sont listées dans la Table 4. 4. La quantité de poudres est calculée puis pesée. Les poudres mélangées sont placées dans un creuset en platine puis chauffées jusqu'à 1350 °C. La durée de la synthèse est de 8 heures. Après la trempe, l'échantillon est recuit pendant 15 heures pour relaxer les contraintes mécaniques, à une température inférieure de quelques dizaines de degrés à la température de transition vitreuse du verre, et enfin refroidi doucement à température ambiante.

(mol%)	Ga_2O_3	GeO_2	Na_2O	BaO	Ag_2O
GGN	31.30	41.56	25.37	0.19	1.58

Table 4. 4. Proportions des éléments de compositions des matrices vitreuses germano-gallates.

Contrairement à nos échantillons LBG présentés en détail dans la partie précédente, peu de caractérisations avant irradiation laser ont été réalisées. D'une part, en se basant sur les résultats de Patricia Hée exposés dans son manuscrit de thèse [207], la Table 4. 5 reporte les propriétés thermiques, physiques et optiques du verre non dopé argent. Comme dans les cas déjà discutés des GPN et des LBG, l'introduction du sel d'argent au sein du système germano-gallate augmente la densité du verre, diminue les températures de transition vitreuse, de fusion et de début de cristallisation, augmentant la stabilité thermique ΔT du verre face à la cristallisation. D'autre part, la spectroscopie en transmission, réalisée sur les verres GGN avec ou sans ajout du sel d'argent et non modifiés par irradiation laser, mène à l'obtention de l'absorbance dans la zone UV-Visible présentée en Figure 4. 10.

	T_g (°C) \pm 2 °C	T_χ (°C) \pm 2 °C	Densité \pm 0.05	Indice (532 nm)	Indice (972 nm)
GGN	620	740	3.9	1.65	1.63

Table 4. 5. Propriétés thermiques, physiques et optiques la matrice vitreuse germano-gallate non dopée argent.

On retrouve bien une absorbance est quasi nulle à la longueur d'onde de structuration laser $\lambda_{laser} = 800 \text{ nm}$ et une diminution du front de coupure de la matrice vitreuse avec argent, significativement déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde suite à la présence de l'argent et son absorbance caractéristique autour de 4 eV.

Malheureusement, aucune spectroscopie d'émission ou d'excitation n'a été réalisée sur ces échantillons, ce qui ne permet pas de définir exactement les espèces d'argent présentes au sein du verre. Cependant, l'absence d'une bande d'absorption autour de 375 nm sur les spectres d'absorbance contenant de l'argent [Figure 4. 10], permet de présumer que l'argent est très majoritairement sous forme d'ions Ag^+ .

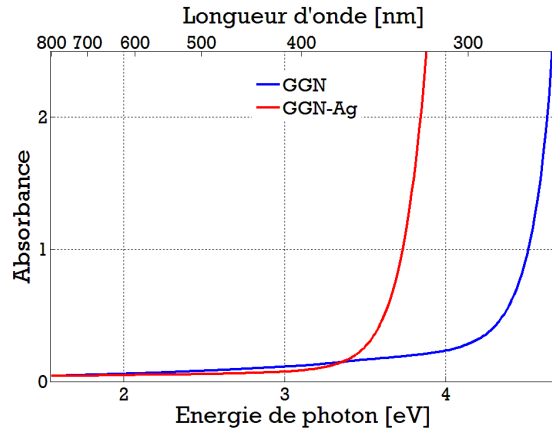


Figure 4. 10. Absorbance des échantillons GGN avec et sans dopage en oxyde d'argent, avant structuration laser et présentant la diminution du front de coupure UV avec l'insertion des ions argent.

IV. 3. 2) Structuration laser : dispositif expérimental et paramètres d'irradiation

Le faisceau laser utilisé pour structurer nos matrices vitreuses provient de l'amplificateur régénératif « Ti:Sapphire laser (RegA 9000, Coherent Inc.) » produisant des impulsions à un taux de répétition de $f_{rep} = 250kHz$, pour une puissance maximale du faisceau laser $1.2 W$ à une longueur d'onde centrée sur $\lambda_{laser} = 800nm$. La durée d'impulsion mesurée après le miroir M1 est de $\tau = 82 fs$. Pour chaque structuration laser, le faisceau a été focalisé fortement avec le même objectif de microscope (Newfocus, 40X, N.A.= 0.65) à une profondeur de $180 \mu m$. Le diamètre du point focal est typiquement estimé à $2 \times \omega_0 = 1.8 \mu m$.

Les échantillons sont montés sur des platines de translations 3D (Newport) procédant une résolution de $10 nm$. Les vitesses d'écriture considérées, avec déplacement de l'échantillon à vitesse constante, allaient de $250 \mu m/s$ à $2mm/s$, permettant une estimation de l'espacement entre les impulsions de 1 à $8 nm$ [3. 3] et du nombre effectif d'impulsions N_{eff} de 900 à 112 [3. 4]. Les puissances laser utilisées pour les écritures de nanoparticules varient entre $125 mW$ et $325 mW$. Notons que, dans la suite du chapitre, nous employons le terme de fluence F défini au chapitre précédent [3. 7].

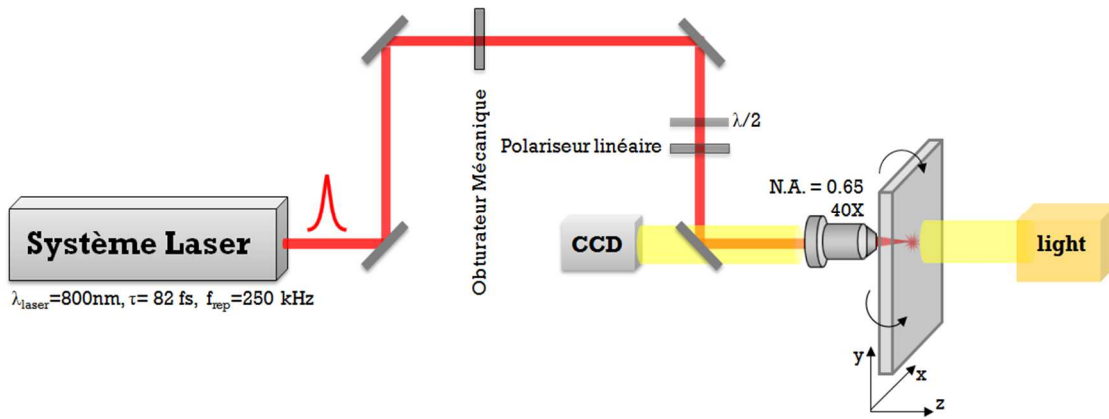


Figure 4. 11. Description simplifiée du trajet optique du faisceau laser, de la source à l'échantillon.

On considèrera une première configuration d'écriture permettant d'observer rapidement l'influence des paramètres laser lors de l'écriture dans le verre. On appellera « configuration (F, N_{eff}, z) », le cas présenté en Figure 4. 11, qui permet une écriture paramétrique en fonction des paramètres de contrôle : la vitesse d'irradiation, la puissance et la profondeur d'irradiation.

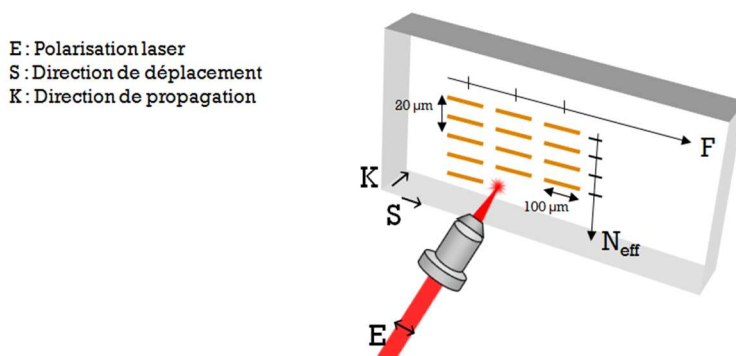


Figure 4. 12. Schématisation de l'irradiation laser effectuée en configuration (F, N_{eff}, z) , z étant ici la variation de la profondeur d'irradiation définie selon l'axe de propagation du faisceau laser \vec{K}

Cependant, afin d'effectuer des mesures de spectrophotométrie, il est plus adéquat de travailler sur de plus larges structures avec des paramètres d'irradiations constants. On appellera « configuration Carré », le cas présenté où l'on écrit un carré de 1 mm^2 , consisté de lignes individuelles séparées d'une même distance.

IV. 4. Résultats et discussions

Nous présentons ici les résultats obtenus pour la formation des nanoparticules dans les systèmes vitreux présentés précédemment LBG et GGN. On sépare ici le cas des nanoparticules obtenues dans tout le volume des échantillons grâce à des traitements thermiques et les cas de précipitation localisée suite aux irradiations laser femtoseconde. Enfin, on présentera les résultats de la structuration laser des LBG placés sur un porte-échantillon chauffant.

IV. 4. 1) Création des nanoparticules dans les LBG par traitement thermique

Cette partie présente la génération de nanoparticules dans des matrices vitreuses LBG dopées 1, 1.5 et 2 mol% en Ag_2O , grâce à un traitement thermique présenté précédemment [Chap. IV. 3. 1. a] : $T = 680^\circ\text{C}$ pendant deux heures.

IV. 4. 1. a) Caractérisation spectrale et modélisation

L'application de ce traitement thermique proche de la température de transition vitreuse permet l'obtention d'échantillons LBG jaunes, conséquence de la précipitation de nanoparticules au sein du verre. Pour le verre LBG dopé 1 mol% d'oxyde d'argent, le verre reste très homogène en volume et en surface [Figure 4. 13] après traitement thermique, correspondant a priori à une croissance aléatoire de nanoparticules monodisperses de rayon \emptyset .

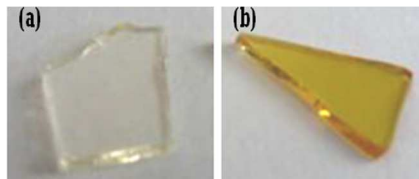


Figure 4. 13. Images de l'échantillon du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O (a) avant et (b) après le traitement thermique appliqué pendant deux heures à 680°C .

- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les mesures de transmission des échantillons traités thermiquement permettent d'obtenir l'absorption mesurée de l'échantillon dans la zone UV-Visible [Figure 4. 14]. Les résultats mettent en évidence des bandes d'absorption très fines, de types Lorentzienne, centrées à la position $\hbar\Omega_R$ typiquement attendue de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent dans un verre LBG. Un décalage de 25meV, passant de 444 nm pour un dopage de 1 mol% à 448 pour un dopage de 1.5 et 2 mol% en Ag_2O , traduit l'augmentation de l'indice environnant des nanoparticules due à l'augmentation de la teneur en argent.

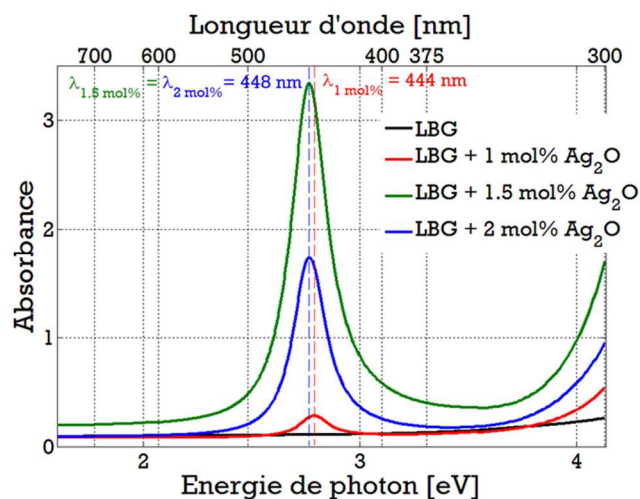


Figure 4. 14. Spectres d'absorbance expérimentaux des verres LBG avec et sans dopage à 1, 1.5 et 2 mol% Ag_2O .

Cependant cette représentation ne reflète pas la réponse optique des nanoparticules incluses dans la matrice vitreuse. Il est donc important, lors du traitement des données, de mesurer l'épaisseur exacte de l'échantillon, afin de retrouver les coefficients d'absorption linéaire α associés à nos résultats. Par exemple, l'absorbance maximale de la réponse plasmon à la Figure 4. 14 est obtenue pour l'échantillon dopé à 1.5 mol% d'Ag₂O. Toutefois, après corrections en prenant en compte les épaisseurs des échantillons utilisés pour la mesure de spectrophotométrie, c'est l'échantillon dopé à 2 mol% d'Ag₂O qui présente, l'intensité α maximale [Figure 4. 15 (c)]. De plus, l'intensité α est principalement corrélée au facteur de remplissage. On peut donc affirmer, d'après les courbes à la Figure 4. 15, que la quantité de nanoparticules formée augmente avec le pourcentage de dopage en sel d'argent.

- Modélisation de la réponse plasmon de surface des nanoparticules

Tout d'abord, n'ayant pas réalisé les mesures des indices de réfraction des verres après traitement thermique, la correction de Fresnel ajustant les pertes de réfraction aux interfaces des échantillons, n'est pas parfaite. Par souci de simplification, on présente donc ici les coefficients d'absorption linéaires α ajustés en fonction des modélisations des réponses plasmons. De même, l'indice de réfraction augmentant avec l'énergie de photon, une partie des pertes de Fresnel dans la partie UV du spectre est conservée sur les mesures expérimentales α en Figure 4. 15.

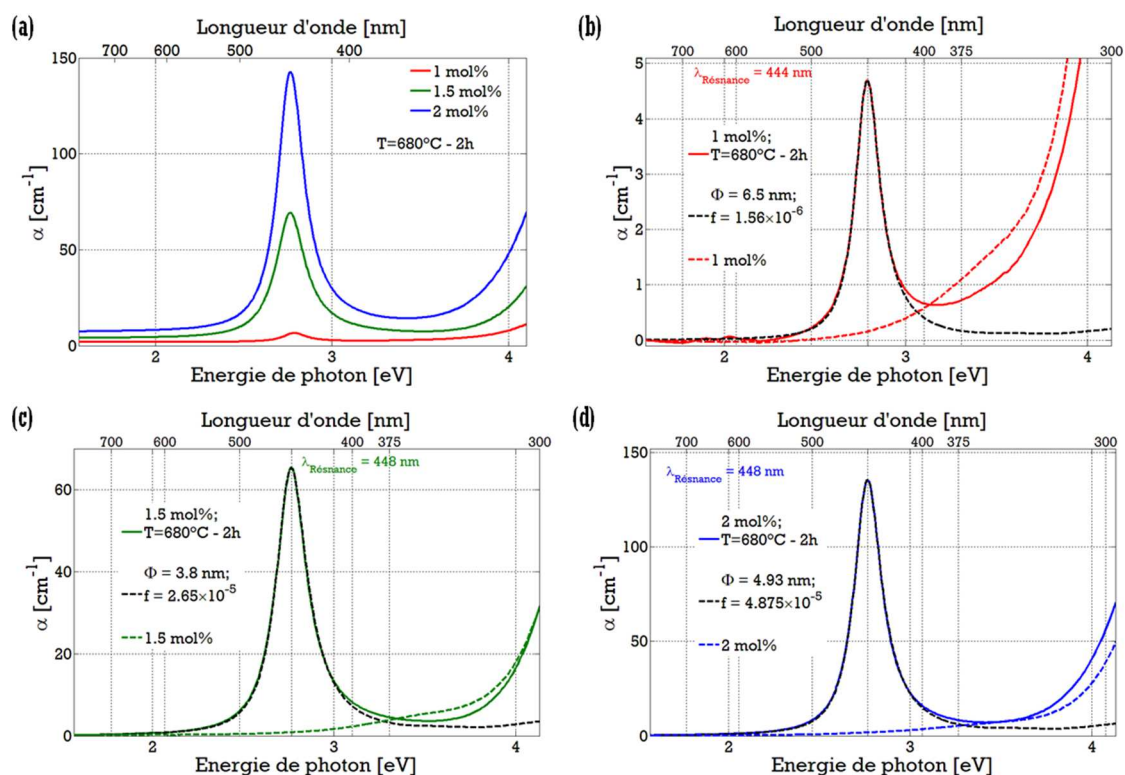


Figure 4. 15. Coefficients d'absorption linéaire du verre LBG avec un dopage à (b) 1 mol%, (c) 1.5 mol% et (d) 2 mol% Ag₂O. Les courbes de couleur sont les données expérimentales, avant (en pointillées) et après (pleines) le traitement thermique, c'est-à-dire 2h à 680°C. Les courbes noires en pointillées sont les réponses optiques des ensembles composites modélisés à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen ϕ contenues dans un verre de constante diélectrique constante réelle $\epsilon_g = n(\lambda)^2$ et pour un facteur de remplissage f , montrant la résonance plasmon de surface selon la théorie de Maxwell-Garnett pour de très faibles densités [Chap. IV. 2. 2. d)].

La Figure 4. 15 présente donc les trois cas de dopage 1, 1.5 et 2 mol% Ag₂O, avec pour chacun les coefficients d'absorption linéaires expérimentaux avant et après dopage, et le coefficient d'absorption linéaire associé à la modélisation de la réponse optique due à la résonance plasmon de surface des nanoparticules.

En jouant sur les deux variables, c'est-à-dire le rayon de la nanoparticule \varnothing et le facteur de remplissage f , nos modélisations nous permettent d'obtenir de très bonnes équivalences avec les résultats expérimentaux. Ces facteurs sont listés en Table 4. 6.

Dans les calculs réalisés et présentés en partie IV. 2. 2. d), on pose l'hypothèse importante selon laquelle la matrice vitreuse environnante est non absorbante. La constante diélectrique ϵ_g est donc réelle et l'on peut suivre le modèle de Maxwell-Garnett. Ceci est vrai dans le proche infrarouge, le visible et surtout dans la région du spectre contenant la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent, comme l'atteste la spectroscopie en transmission du verre LBG non dopé [Figure 4. 7]. Cependant, comme tous les verres d'oxydes, la matrice LBG présente un front de coupure dans l'UV. Ainsi, la variation modèle/expérience observée pour des énergies supérieures pour des énergies de photon supérieures à 3 eV est donc principalement due à la contribution de la constante diélectrique complexe de la matrice vitreuse $\epsilon_g = Re(\epsilon_g) + i Im(\epsilon_g)$, ce qui complexifie grandement l'expression du coefficient d'absorption linéaire définie selon la théorie de Maxwell-Garnett pour de très faibles densités.

De plus, le modèle ne prend pas non plus en compte la contribution des ions ou agrégats d'argent restant au sein dans la matrice après le traitement thermique et qui peuvent notamment altérer le signal dans la région proche UV. En effet, tous les éléments d'argent n'ayant pas été consommés pour former des nanoparticules, des éléments en configuration Ag_α et Ag_β doivent encore induire les bandes d'absorbances démontrées en partie IV. 2. 2. d) lors de la présentation du mécanisme de fluorescence dans les verres LBG dopés argent. En effet, les fronts de coupure dans l'UV ne semblent pas être modifiés. Quant à l'absorption à 375 nm, elle semble légèrement diminuée [Figure 4. 15 (d)].

- Taux de conversion de l'argent

Étant un métal noble, l'argent cristallise selon une structure cristalline cubique à face centrée (cfc). La population atomique au sein d'une maille, représentée en Figure 4. 16 (a), est égale à 4 atomes.

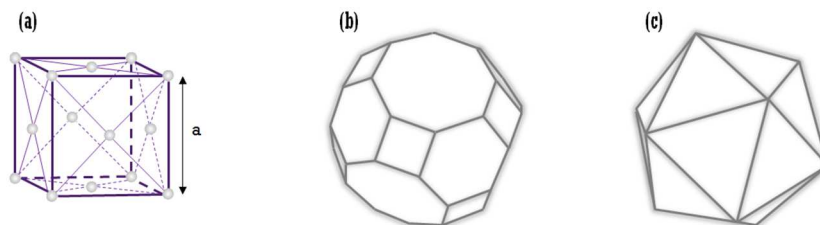


Figure 4. 16. (a) Représentation d'une structure cubique à face centrée, avec $a = 0.407 \text{ nm}$ le paramètre de maille de l'argent. Schématisation de la forme de très petites nanoparticules métalliques selon le modèle d'une structure (b) cuboctaédrique tronqué²¹ et (c) icosaédrique²².

²¹ Le Cuboctaédre tronqué est un solide d'Archimède possédant 12 faces carrées régulières, 8 faces hexagonales régulières et 6 faces octogonales régulières.

On pose v_{Ag} le volume occupé par l'atome d'argent en fonction de son diamètre $d = 0.2889 \text{ nm}$ et $a^3 (= 0.407^3 \text{ nm}^3)$ le volume de la maille élémentaire du métal cristallin. Ainsi, la proportion d'espace occupée par les atomes, ou compacité C , se calcule via la formule [4. 26].

$$C = 4 \times \frac{v_{Ag}}{a^3} \quad [4. 26]$$

Si on considère les nanoparticules formées comme cristallines de volume V , alors le nombre d'atomes d'argent N_{Ag} contenu dans cette structure est donc défini par l'équation [4. 27]. Chaque atome d'argent compris dans la nanoparticule sera entouré de 12 voisins, le nombre de coordinations de l'atome est donc de 12.

$$N_{Ag} = C \times \frac{V}{v_{Ag}} \quad [4. 27]$$

Cependant, l'arrangement atomique des matériaux métalliques massifs est basé sur la notion d'un réseau parfait infini. La réduction de taille du matériau diminue le rapport entre les atomes de volumes et ceux de surfaces, qui sont entourés d'un plus petit nombre d'atomes. Atteignant l'échelle du nanomètre, la nanoparticule sphérique est en réalité un polyèdre [Figure 4. 16 (b)]. Les atomes de surface sont alors répartis sur des surfaces planes, possédant ainsi une coordination de 9 ou 8 selon le cas, sur des arêtes, avec une coordination de 7, et enfin sur des coins, selon une coordination de 6. La diminution de taille de la nanoparticule engendre une augmentation des proportions d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, mais aussi une augmentation des proportions d'atomes de sites de basse coordination (6, 7) par rapport aux atomes des facettes. Cette réduction de coordination peut rendre l'énergie libre de surface prépondérante dans le bilan énergétique de la nanoparticule. Cela peut conduire à différents réarrangements atomiques tels que des diminutions de la distance interplane [209], qui modifient alors le caractère cristallin de la nanoparticule.

En effet, les résultats numériques et expérimentaux [210] ont démontré différentes structures, cristallines et non cristallines, en fonction de la taille des nanoparticules, des méthodes de modélisation et des conditions expérimentales d'observation et de préparation des nanoparticules d'argent. À titre d'exemple, on cite ici le travail de recherche d'Amano *et al.* [211]. Grâce à des simulations de dynamique moléculaire, l'auteur observe qu'une nanoparticule d'argent contenant $N_{Ag} \geq 2057 \text{ atomes}$, c'est-à-dire possédant un rayon $\varnothing > 2.03 \text{ nm}$, favorise une structuration cristalline dite cuboctaédrique tronqué [Figure 4. 16 (b)]. Cependant, une nanoparticule d'argent contenant $N_{Ag} \leq 1415 \text{ atomes}$, c'est-à-dire possédant un rayon $\varnothing < 1.79 \text{ nm}$, favorise une structuration icosaédrique non cristalline [Figure 4. 16 (c)]. La position du croisement de ces structures étant estimée pour $N_{Ag} = 1590 \text{ atomes}$, c'est-à-dire $\varnothing \approx 1.86 \text{ nm}$.

La Table 4. 6 reprend les rayons moyens et taux de remplissage des nanoparticules formées par traitement thermique (deux heures à 680°C) dans les verres LBG dopés à 1, 1.5 et 2 mol% Ag₂O. À partir de \varnothing , il est donc possible d'approximer le nombre de nanoparticules N_{Ag} contenu dans cette structure cristalline cfc d'argent [4. 27].

²² L'icosaèdre régulier est un polyèdre dont la surface composée de 20 triangles équilatéraux.

	f	\emptyset [nm]	N_{Ag}
99 mol% [LBG] + 1 mol% Ag ₂ O	1.56×10^{-6}	6.5	6.82×10^4
98.5 mol% [LBG] + 1.5 mol% Ag ₂ O	2.65×10^{-5}	3.8	1.36×10^4
98 mol% [LBG] + 2 mol% Ag ₂ O	4.87×10^{-5}	4.9	2.98×10^4

Table 4. 6. Table de récapitulation des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par traitement thermique (deux heures à 680°C) dans les verres LBG dopés à 1 mol%, 1.5 mol% et 2 mol% en Ag₂O. Approximation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline supposée monométallique selon le modèle du cuboctaèdre tronqué.

De plus, le rayon moyen et le taux de remplissage peuvent aussi permettre d'estimer la valeur de la densité volumique de nanoparticules ρ_{NP} générées dans l'échantillon grâce au rapport f/V . On exprime cette densité en nombre de nanoparticules par micromètre au cube. Ainsi, la densité volumique d'atomes d'argent formant des nanoparticules (cristalline) dans l'échantillon est définie par $\rho_{Ag}(NP) = N_{Ag} \times \rho_{NP}$. Ces approximations sont listées dans la Table 4. 7. On remarquera ici que cette valeur de la densité volumique d'atomes d'argent n'est alors plus dépendante du rayon moyen obtenu par la simulation, mais uniquement du facteur de remplissage :

$$\rho_{Ag}(NP) = C \times \frac{f}{v_{Ag}} \quad [4. 28]$$

Par ailleurs, l'approximation de la densité totale d'éléments argent dans le verre s'effectue grâce à l'équation suivante :

$$\rho_{Ag}(verre) = \frac{\rho_{verre} \times P_{Ag} \times N_A}{M_{verre} \times 100} \quad [4. 29]$$

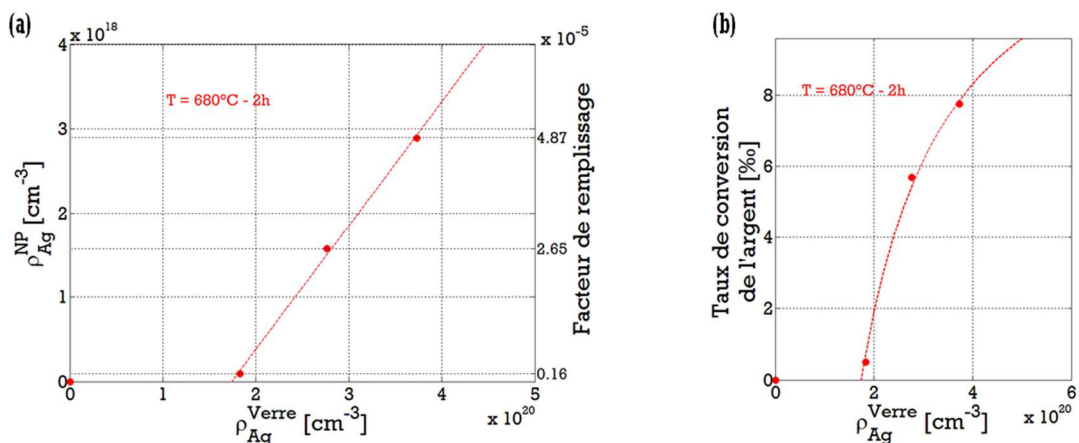
Avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ_{verre} les mesures expérimentales des densités volumiques de masse des échantillons [Table 4. 2], M_{verre} la masse molaire totale du verre et enfin P_{Ag} le pourcentage molaire calculé d'ions argent dans le verre en fonction de la composition théorique de la matrice vitreuse.

On est donc en mesure de définir le rapport de conversion des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argents présent initialement dans le verre sous forme Ag_α et Ag_β . Ces approximations sont donc aussi listées en Table 4. 7.

	$\rho_{NP} [\mu m^{-3}]$	$\rho_{Ag}(NPs) [cm^{-3}]$	$\rho_{Ag}(verre) [cm^{-3}]$	Rapport de Conversion
99 mol% [LBG] + 1 mol% Ag ₂ O	1.3	9.21×10^{16}	1.83×10^{20}	0.5 ‰
98.5 mol% [LBG] + 1.5 mol% Ag ₂ O	115.3	1.57×10^{18}	2.76×10^{20}	5.7 ‰
98 mol% [LBG] + 2 mol% Ag ₂ O	97.1	2.89×10^{18}	3.73×10^{20}	7.8 ‰

Table 4. 7. Table de récapitulation des estimations des densités de nanoparticules, des densités d'atomes d'argent formant des nanoparticules et des densités totales d'argent contenu dans les verres LBG dopés à 1, 1.5 et 2 mol% Ag₂O, après application du même traitement thermique, c'est-à-dire pendant deux heures à 680°C. Approximation du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules supposées cristallines.

La Figure 4. 17 (a) représente l'augmentation de la densité volumique d'atomes d'argent participant à la formation des nanoparticules supposées cristallines. Tel qu'une fonction affine, le taux d'accroissement est constant en fonction de la densité totale théorique d'éléments argent dans le verre, pour un même traitement appliqué sur les échantillons. Comme $\rho_{Ag}(NP)$ est une fonction du facteur de remplissage, f est aussi affine en fonction de $\rho_{Ag}(verre)$. On notera que le calcul des aires des réponses optiques α fournit aussi une réponse affine en fonction de $\rho_{Ag}(verre)$. On observe ici qu'il apparaît ici un effet de seuil de formation des nanoparticules défini par ce traitement de données à $\rho_{Ag}(verre) \approx 1.74 \times 10^{20} cm^{-3}$.



La partie **IV. 4. 1. c)** explique comment l'apparition de ce seuil de formation des nanoparticules (pour la température et le temps de recuit déterminés et appliqués dans cette étude) peut se traduire spectralement à travers l'étude d'émission et d'excitation de fluorescence.

La Figure **4. 17 (b)**, quant à elle, représente l'augmentation de rapport de conversion des éléments d'argent (Ag_α, Ag_β) en argent participant à la formation des nanoparticules. Cette croissance n'est plus linéaire et semble ralentir avec le pourcentage molaire de dopage en argent. Nous allons voir ultérieurement que ce résultat basé uniquement sur des modélisations de réponses optiques est en réalité biaisé.

IV. 4. 1. b) Microscopie électronique en transmission

Des mesures en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été effectuées au laboratoire ICMCB à Bordeaux par Noor Makria, afin de visualiser les nanoparticules formées par traitement thermique dans les verres LBG dopés à 1 mol% Ag_2O [Figure **4. 17 (a)** et **(b)**] et 2 mol% Ag_2O [Figure **4. 17 (d)**]. Les échantillons ont été broyés afin d'imager les particules via l'appareil *FEI – Tecnai™ G2 20*.

Malgré le caractère destructif de la technique de préparation des échantillons, les images récoltées permettent d'estimer les rayons des nanoparticules \varnothing entre 2 et 7 nm [Figure **4. 17 (c)**], ce qui vérifie la gamme des rayons moyens calculés via les modélisations précédentes des réponses plasmon de surface [Table **4. 6**]. Notons que la méthode de préparation de l'échantillon rend impossible l'analyse de la distribution spatiale des nanoparticules. Cependant, dans le cas de l'échantillon de verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O , il fut difficile de trouver les nanoparticules lors de la mesure TEM, ce qui rejoint le concept d'une faible densité de nanoparticules ρ_{NP} , en relation avec la valeur qui a été évaluée à la Table **4. 7**.

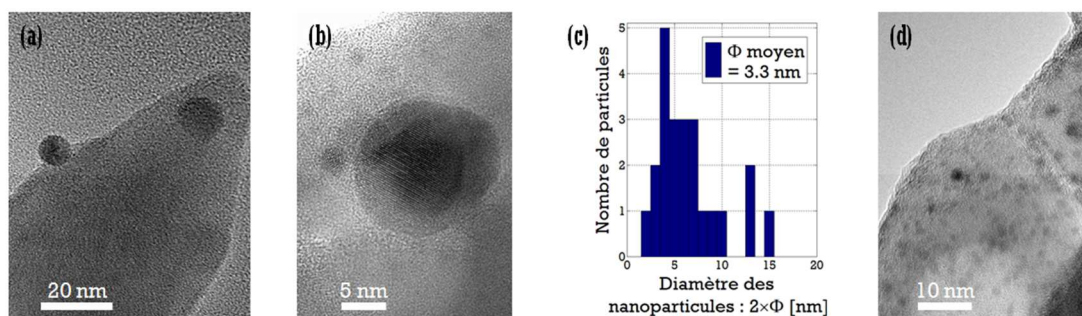


Figure 4. 18. Images TEM de nanoparticules formées par traitement thermique (deux heures à 680°C) dans les verres LBG dopés à (a, b) 1 mol% Ag_2O et (d) 2 mol% Ag_2O . (c) Histogramme des tailles des nanoparticules trouvées dans l'échantillon dopé 1 mol%.

Dans le cas de l'échantillon LBG dopé 2 mol% Ag_2O , les images obtenues vérifient l'approximation d'une plus forte densité de nanoparticules. De même, on retrouve la valeur approximée en Table **4. 7**, qui se trouve être presque 100 fois plus forte dans le cas des verres 2 et 1.5 mol% par rapport au dopage à 1 mol%. Cependant, les images TEM révèlent aussi une distribution de tailles beaucoup plus large, avec de larges amas de nanoparticules. Ceci revient à reconsidérer l'hypothèse de départ, concernant des nanoparticules monodisperses bien séparées les unes des autres, dans la modélisation de la réponse d'absorption de la résonance plasmon. Effectivement, si le matériau comporte une grande distribution de « petites » nanoparticules monodisperses ($\sim 10^4$ atomes) et que quelques

« grosses » nanoparticules ($10^6 - 10^7$ atomes) ne participant pas à la réponse optique par spectroscopie d'absorption, les données en Table 4. 7 peuvent être significativement affectées.

IV. 4. 1. c) Spectroscopie de fluorescence

Grâce à la spectroscopie d'émission de fluorescence, il est aussi possible d'observer la bande d'absorption plasmon. En effet, comme observé en Figure 4. 8 la fluorescence des espèces d'argent Ag_{α} et Ag_{β} initialement présentes au sein du verre induit l'émission d'un spectre dans le visible. Ainsi, la Figure 4. 19 illustre les spectres d'émission normalisés de l'échantillon dopé 1 mol% Ag_2O , avant et après traitement thermique, pour une excitation à $\lambda_X = 290 \text{ nm}$ [Figure 4. 19 (a)] et $\lambda_X = 375 - 370 \text{ nm}$ [Figure 4. 19 (b)].

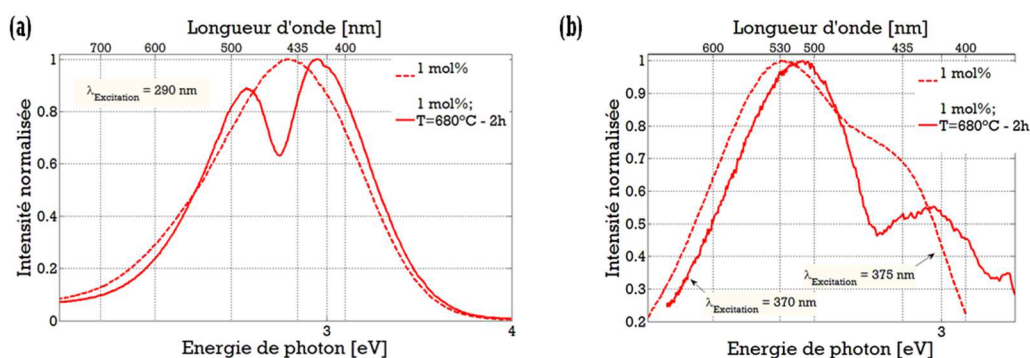


Figure 4. 19. Spectres d'émission des échantillons LBG dopés 1 mol% Ag_2O avant (courbes en pointillé) et après (courbes pleines) le traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ\text{C}$. Les spectres sont obtenus pour des excitations à (a) 280 nm, c.-à-d. 4.4 eV, et (b) 375 nm, c.-à-d. 3.3 eV [Résultats de Noor Makria]. Les spectres sont normalisés par rapport à leur maximum respectif.

En particulier, à $\lambda_X = 290 \text{ nm}$, on excite les Ag_{α} permettant l'émission d'une forte bande de luminescence centrée sur $\lambda_{Em} = 435 \text{ nm}$. Ceci est adéquat puisque la longueur d'onde d'absorption des nanoparticules se trouve autour de $\lambda_R = 445 \text{ nm}$. La bande d'absorption est donc nettement visible, après traitement thermique. Pour $\lambda_X = 370 \text{ nm}$, on excite plutôt les Ag_{β} . La bande de luminescence est centrée autour de $\lambda_{Em} = 530 \text{ nm}$. La bande d'absorption, qui est alors décalée sur la pente descendante de la fluorescence, est donc toujours centrée autour de la longueur d'onde de résonance plasmon précédemment observée à la Figure 4. 15 (a).

Les intensités relatives des spectres permettent d'obtenir un ordre de grandeur qualitatif, bien qu'il faille être prudent. En effet, pour une excitation à $\lambda_X = 370 \text{ nm}$, l'intensité de fluorescence émise par le verre traité thermiquement se trouve 25 fois plus faible que le verre initial. Alors, qu'une excitation à $\lambda_X = 290 \text{ nm}$, abaisse uniquement de moitié cette intensité. On peut donc suggérer qu'après traitement thermique, plus d'espèces Ag_{β} sont consommées par rapport aux Ag_{α} . Cette remarque est vérifiée par la spectroscopie d'excitation de fluorescence.

La Figure 4. 20 illustre les spectres d'excitation normalisés de l'échantillon dopé 1 mol% Ag_2O , avant et après traitement thermique, pour une longueur d'onde d'émission à $\lambda_{Em} = 400 \text{ nm}$ [Figure 4. 20 (a)] et $\lambda_{Em} = 600 \text{ nm}$ [Figure 4. 20 (b)]. Les intensités obtenues se trouvent suffisamment écartées de la bande d'absorption plasmon pour ne pas prendre en compte l'effet des nanoparticules dans l'analyse de ces spectres.

Dans le cas d'une émission à $\lambda_{Em} = 400 \text{ nm}$ et d'un échantillon traité thermiquement, une bande unique apparaît, centrée à $\lambda_x = 290 \text{ nm}$ qui est attribuée aux ions Ag^+ isolés. La même bande est visible pour l'échantillon initial, ainsi qu'une faible excitation proche de 375 nm qui est attribuée aux agrégats Ag_β . Le traitement thermique tend à faire disparaître cette dernière bande à 375 nm, démontrant la sensibilité et la réactivité des agrégats Ag_β au traitement thermique. De même, le cas de l'émission à $\lambda_{Em} = 600 \text{ nm}$ présente une bande complexe montrant deux contributions bien visibles des Ag_α et Ag_β dans le verre initial. Après traitement thermique, le spectre se simplifie, et se résume à une bande unique centrée à $\lambda_x = 300 \text{ nm}$, se rapprochant donc du comportement observé pour une émission à $\lambda_{Em} = 400 \text{ nm}$, à une émission spécifique des espèces Ag_α et une disparition de l'émission des espèces Ag_β .

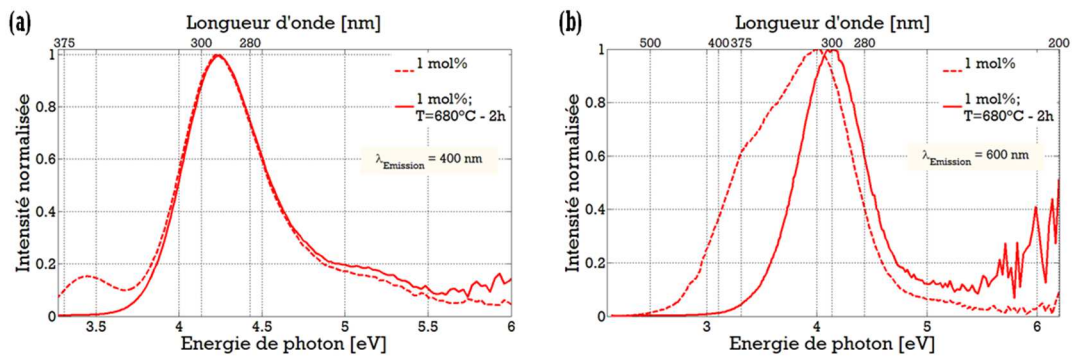


Figure 4. 20. Spectres d'excitation des échantillons LBG dopés 1 mol% Ag_2O avant (courbes en pointillé) et après (courbes rouges) le traitement thermique de 2 heures à $T = 680^\circ C$. Les spectres sont obtenus pour des longueurs d'onde à (a) 400 nm et (c) 600 nm [Résultats de Noor Makria]. Les spectres sont normalisés par rapport à leur maximum respectif.

Ces résultats permettent d'attester que le traitement thermique consomme en priorité les espèces d'argent Ag_β . Ceux-ci jouant facilement le rôle de germes et permettant ainsi la croissance relativement facile des nanoparticules par simple traitement recuit des échantillons de verres LBG. De plus, dans la partie **IV. 3. 1. a)**, l'étude de spectroscopie d'émission et d'excitation des LBG dopés argent avant recuit [Figure 4. 8] a permis d'expliquer le mécanisme de fluorescence dans ces verres, et nous avons ainsi mis en évidence un ordre d'apparition des deux espèces Ag_α et Ag_β . À très faible dopage en Ag_2O , l'argent est mieux distribué au sein du réseau, sous configuration d'ions Ag^+ isolés. Avec l'augmentation du pourcentage molaire, les Ag_β sont créés au sein du réseau jusqu'à une capacité maximale de dopage très proche de 2 mol%. Les deux grandes conclusions de ces études en fluorescence, avant et après recuit, sont corrélées directement au seuil en concentration initiale d'argent $\rho_{Ag}(verre)$ pour la formation des nanoparticules, introduit en Figure 4. 17 (a). En conclusion, la précipitation des nanoparticules métalliques d'argent est initiée dans les verres LBG dopés lorsque la densité d'éléments argent est suffisamment importante pour former des Ag_β , et évaluée à $\rho_{Ag}(verre) \approx 1.74 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, ce sont dans les verres contenant une forte densité d'éléments argent, et donc un grand nombre Ag_β , que la croissance de nanoparticules et la maturation d'Ostwald sont les plus performantes selon la température et le temps de recuit déterminés et appliqués dans cette étude.

De plus, l'augmentation qualitative des ratios Ag_β sur Ag_α avec le dopage argent évalué en Figure 4. 8 est associée à nos dernières remarques, afin d'émettre un doute sur le comportement réellement affine de $\rho_{Ag}(NP)$ en Figure 4. 17 (a), puisque certains atomes peuvent participer à la croissance de très « grosses » nanoparticules non prises en compte dans cette étude. Ainsi, le nombre $\rho_{Ag}(NP)$ pourrait être ici sous-estimé.

Nous allons maintenant comparer ces résultats à des nanoparticules formées par irradiation laser femtoseconde.

IV. 4. 2) Création des nanoparticules dans les LBG par irradiation laser

Après obtention des propriétés spectrales significatives dans les verres LBG dopés et traités thermiquement, l'obtention de nanoparticules d'argent par simple irradiation laser semble envisageable. Cette partie présente donc la génération de nanoparticules dans des matrices vitreuses LBG dopées 1 mol% en Ag_2O , grâce à l'irradiation d'impulsions laser femtosecondes focalisées en volume.

IV. 4. 2. a) Imagerie de la structuration

À l'instar des verres traités thermiquement, le premier diagnostic disponible pour la caractérisation des nanoparticules est la coloration du verre.

- o Microscopie en champ clair

Lors de l'irradiation laser, le système d'imagerie en transmission installé sur le banc de structuration autorise une analyse simple de l'influence des paramètres laser utilisés. La Figure 4. 21 présente les irradiations laser selon la configuration (F, N_{eff}, z) introduite à la partie IV. 3. 2).

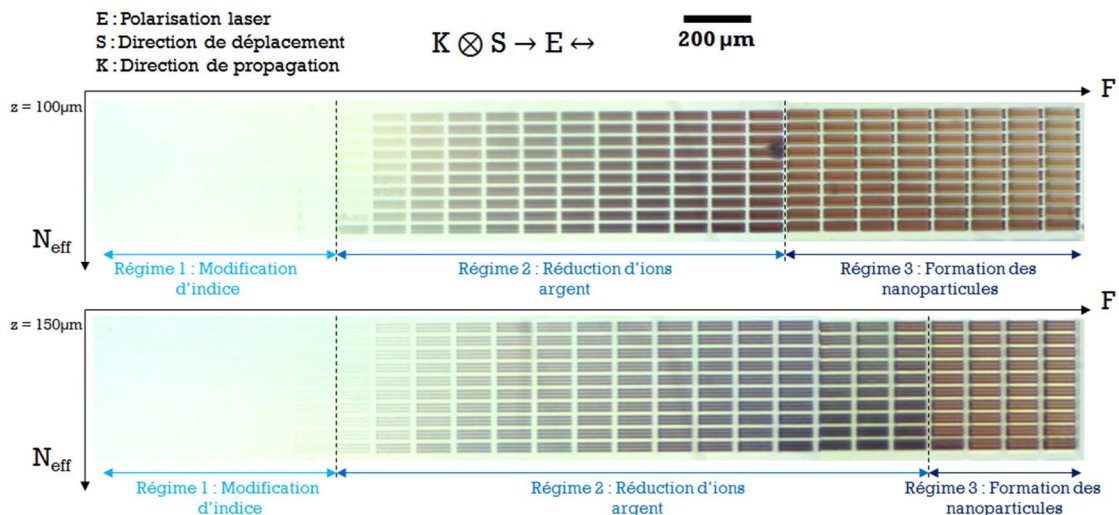


Figure 4. 21. Image en microscopie en transmission en champ clair d'une cartographie d'irradiations paramétriques (F, N_{eff}) dans un verre LBG dopé argent 1 mol%, pour deux profondeurs différentes ; z est ici la valeur du déplacement des platines micrométriques par rapport à la surface.

Chaque colonne correspond à des irradiations à fluence F fixe, et chaque ligne correspond à des irradiations à nombre effectif N_{eff} d'impulsions injectées constant. Avec ce premier choix de paramètres, on remarque que F est

le critère prépondérant à l'établissement de régimes de structuration. Notons toutefois que l'utilisation d'un grossissement plus important d'imagerie permet d'indiquer que le paramètre N_{eff} est aussi une grandeur induisant de fortes variations.

Le premier régime correspond à une modification d'indice de réfraction du milieu, telle que retrouvée sur les résultats similaires lors de la structuration des verres non dopés. On en déduit donc l'absence de formation de nanoparticules. La fluence n'est ici pas suffisante pour induire une réduction permanente des éléments d'argent.

Pour une profondeur mécanique d'irradiation fixée à $z = 100 \mu m$ en dessous de la surface de l'échantillon, un second régime est induit lorsque la fluence est supérieure à $F > 40 J.cm^{-2}$. Ce seuil varie considérablement en fonction de la profondeur de focalisation. Il correspond à l'obtention d'une zone grise sur la ligne d'irradiation. Dans les verres d'oxydes dopés argent, ce phénomène, appelé « photodarkening » en anglais, est associé à la réduction des ions argent en atomes, selon les études de Qiu *et al.* [170]. Dans le cas des matrices à bases de silices [Table 4. 1], de telles zones irradiées sont traitées thermiquement. L'apport d'énergie thermique autorise la mobilité des éléments d'argent réduits et ainsi la croissance de nanoparticule grâce au phénomène de maturation d'Ostwald. Suite à ce double traitement, les structures apparaissent alors colorées traduisant la formation de nanoparticules.

Dans le cas d'une matrice vitreuse LBG dopée 1 mol% Ag_2O , la structure autorise un troisième régime qui se caractérise, en microscopie en transmission, par l'obtention d'une zone jaune/dorée le long de la ligne d'irradiation. Pour $z = 100 \mu m$ en dessous de la surface de l'échantillon, la fluence minimale est définie pour $F > 70 J.cm^{-2}$. On notera que des résultats récents de formation de mêmes types de structures par simple irradiation via la même chaîne laser, ont déjà obtenus par Dai *et al.* [175] dans les verres silicatés. Cependant, l'énergie employée était de $E = 3.5 \mu J$, pour une focalisation beaucoup plus importante ($100 \times - NA = 0,8$), c'est-à-dire $F \gg 375 J.cm^{-2}$.

Enfin, pour des fluences encore plus élevées, il existe un quatrième et dernier régime, qui correspond à la formation d'impacts et de fissures en volume de la matrice, due aux trop fortes contraintes exercées lors de l'irradiation laser.

Bien évidemment, ces seuils en fluence d'obtention des différents régimes sont en réalité fortement dépendants de la qualité de la focalisation, c'est-à-dire de la profondeur d'irradiation, et du nombre effectif d'impulsions injectées, c'est-à-dire de la vitesse de déplacement de l'échantillon.

Cependant, grâce à la cartographie paramétrique présentée en Figure 4. 21, des couples de paramètres (F, N_{eff}) ont été choisis pour fabriquer des motifs d'irradiation laser selon la « configuration en carré » à une profondeur mécanique fixe de $z = 100 \mu m$ en dessous de la surface. Le patron d'irradiation correspond à une série d'une centaine de lignes séparées d'un espace $d = 10 \mu m$. La Figure 4. 22 illustre deux exemples ; le carré jaune a été fabriqué avec les paramètres $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ et le carré encadré bleu a été écrit pour les paramètres $F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$. Ce dernier paramètre permet de retrouver la transparence du verre sur l'image macro. Cependant au microscope, les structurations présentent des modulations d'indice, qui ont été estimées comme étant positives par méthode QPM [212].

S : Direction de déplacement
K : Direction de propagation

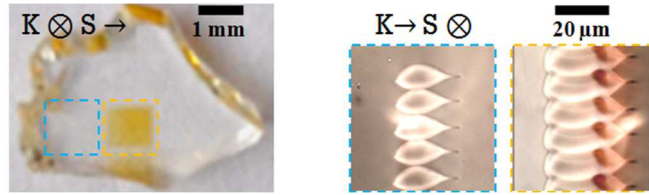


Figure 4. 22. Images d'un échantillon de verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O après structuration laser de carrés de 1mm² avec les paramètres : $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ (carré orange) et $F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$ (carré bleu). Les images encadrées sont vues par la tranche de l'échantillon, après polissage pour intercepter les lignes écrites.

On retrouvera ces couples de paramètres parmi d'autres, lors de la caractérisation spectrale des configurations en carré dans la partie IV. 4. 2. b).

- o Microscopie en champ sombre

Présentée en partie II. 2. 2), la microscopie en champ sombre est une méthode de mise en évidence de nanoparticules d'argent isolées grâce à la diffusion du champ électromagnétique couplé à la résonance plasmon engendré. Cette technique est très intéressante pour des nanoparticules relativement grosses $2 \times \varnothing \cong l_f$. En dessous de cet ordre de grandeur, l'observation de la diffusion des nanoparticules est extrêmement difficile [partie IV. 2. 2. b)]. De plus, afin de limiter la diffraction parasite, l'échantillon observé contenant les nanoparticules isolées ne doit pas contenir de défaut de volume ou de surface²³ provenant de la synthèse de l'échantillon. L'observation de la diffusion plasmon des nanoparticules obtenues par irradiations laser n'est donc pas possible en termes de résonance plasmonique de surface, puisque la procédure engendre des nanoparticules très petites et de fortes modifications d'indice de réfraction du milieu environnant la zone contenant les nanoparticules.

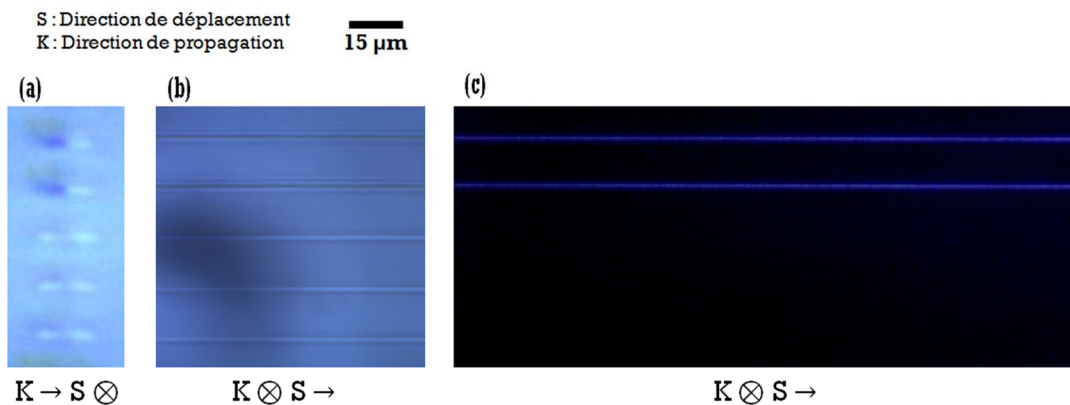


Figure 4. 23. Images de microscopies en transmission (a, b) en champ clair et (c) en champ sombre d'une série de 5 lignes d'irradiations laser à $F = 9 J.cm^{-2}$ et un nombre effectif d'impulsions $N_{eff} = 4500$, dans un verre LBG dopé argent 1 mol% Ag₂O. Ici $z = 50\mu m$ est la profondeur du déplacement des platines micrométriques par rapport à la surface.

²³ Dans le cas d'un verre fabriqué en laboratoire, les défauts de surface sont généralement dus à un polissage optique négligé.

L'imagerie de ces structures peut toutefois être intéressante en termes de diffusion Rayleigh. Par exemple, la Figure 4. 23 représente une corrélation d'imageries en transmission en champ clair et en champ sombre. Pour $z = 50 \mu\text{m}$, le couple de paramètres utilisés $F = 9 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 4500$, permet d'être à la limite entre le premier et le second régime, et d'évaluer si nous avons été capables de former ou non du « photodarkening ». On observe donc en champ clair pour les deux premières lignes un assombrissement des structurations [Figure 4. 23 (a) et (b)], correspondant à la réduction des éléments argent et pour les trois lignes suivantes, uniquement des micro-modifications d'indice. Les éléments réduits sont inclus au milieu d'une modification d'indice, en avant du point focal.

Les éléments réduits ont des tailles inférieures au nanomètre, ils sont donc très petits devant les longueurs d'onde du visible, et subissent donc la diffusion Rayleigh. Par définition, cette diffusion a une intensité inversement proportionnelle de la longueur d'onde à la puissance 4. Ainsi, en microscopie en champ sombre [Figure 4. 23 (c)], on sera capable d'observer cette diffusion bleutée.

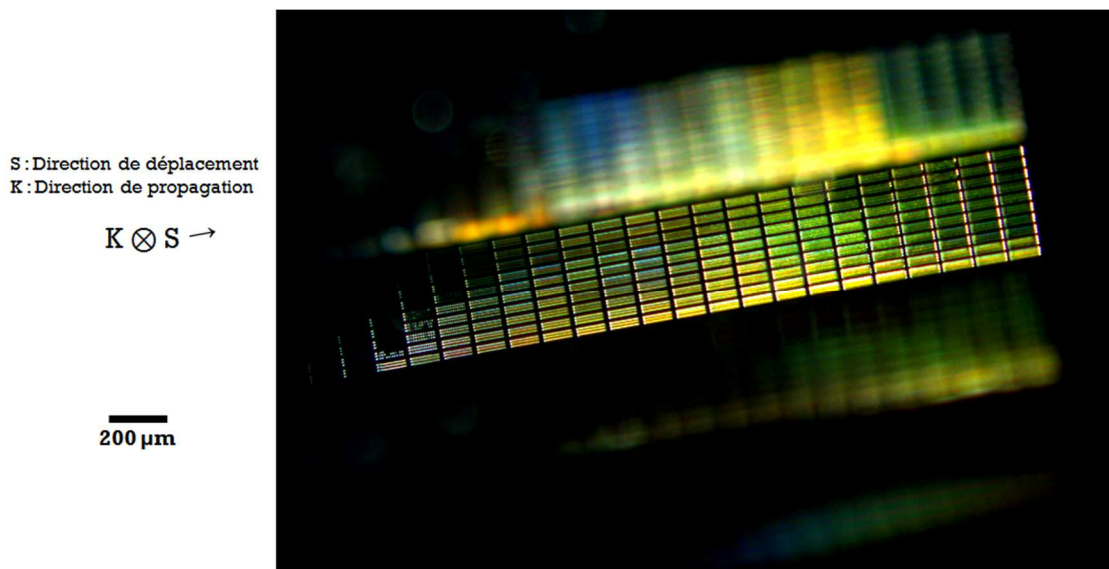


Figure 4. 24. Image en microscopie en champ sombre d'une cartographie paramétrique (F , N_{eff} , z) d'irradiation laser dans un bloc de verre LBG dopé argent 2 mol%.

Nous avons ainsi testé ce diagnostic sur nos cartographies créées par irradiation laser. La Figure 4. 24 représente une cartographie d'irradiations laser réalisées sur un échantillon LBG dopé 2 mol% Ag_2O . Les teintes qu'adoptent les structures sont clairement dues à la forte diffusion de l'ensemble compact formé.

IV. 4. 2. b) Caractérisation spectrale et modélisation

Suite à l'établissement succinct des régimes de couleurs couplés aux résultats de la littérature [170, 175, 137, 138], un examen plus approfondi de nos structures est nécessaire afin de pouvoir identifier explicitement les espèces formées.

- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les données de transmittance I_T/I_0 des différentes zones structurées fabriquées dans un même échantillon LBG dopé 1 mol% Ag_2O , ont été obtenues avec l'aide d'un cache [Figure 4. 25]. Celui-ci a été perforé d'une ouverture circulaire d'un millimètre de diamètre permettant de prendre une mesure ciblée et précise des structures. La transmission du verre non modifié a aussi été mesurée afin de jouer le rôle d'étalon.

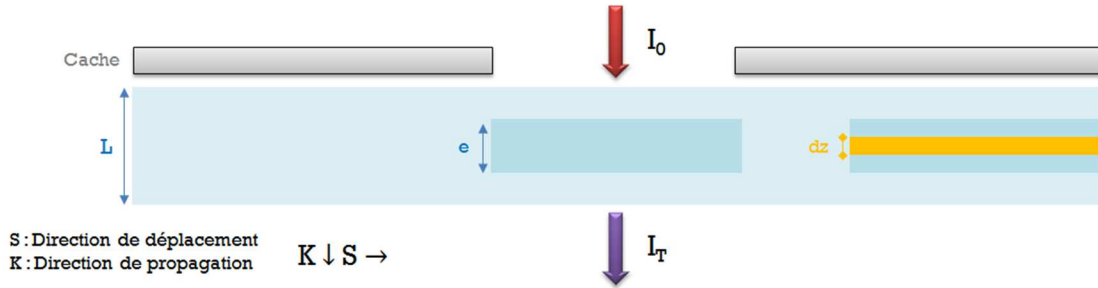


Figure 4. 25. Schématisation de la mesure de transmission réalisée sur le verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O structuré par différents couples de paramètres (F, N_{eff}) . On présente trois cas : le verre non modifié d'épaisseur L , une structuration ne générant que des changements d'indice d'épaisseur e (exemple en Figure 4. 22 des paramètres $F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$) et une irradiation générant une structure d'épaisseur dz associée à des nanoparticules incluses au sein d'une modification d'indice (exemple en Figure 4. 22 des paramètres $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$).

Ces données en transmission permettent d'obtenir les résultats d'absorbance présentés en Figure 4. 26. Ce premier graphique met en évidence quelques informations pertinentes. Tout d'abord, la structuration ne présentant qu'une modulation d'indice ($F = 39 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$) ne présente qu'une faible augmentation d'absorbance δA quasi-constante comparée à l'absorption de la matrice LBG non irradiée : $\delta A = 0.01$ à $\lambda = 700nm$ et $\delta A = 0.1$ à $\lambda = 300nm$. Cet écart semble être causé par les pertes dues aux réflexions, réflexions et diffractions générées par la géométrie du motif créé sur l'épaisseur $e \approx 20 \mu m$ [Figure 4. 22].

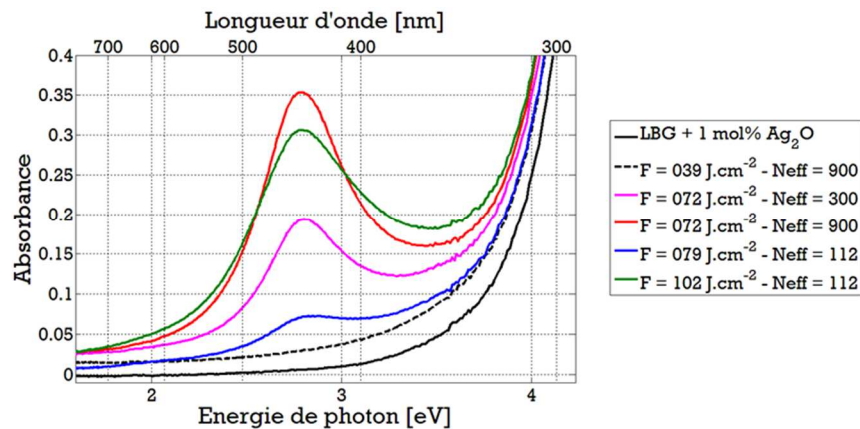


Figure 4. 26. Spectres d'absorbance du verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O (courbes noires) et des structures irradiées pour différents couples de paramètres (F, N_{eff}) . Les courbes ont été corrigées par rapport aux réflexions de Fresnel.

D'autre part, les structurations présentant des colorations jaunes, présentent des larges bandes d'absorption centrées autour de la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent dans une matrice LBG. Cependant, ces bandes sont beaucoup plus larges que celle générée par traitement thermique [Figure 4. 14]. Or dans l'approximation quasi statique développée en partie IV. 2. 2. b), la réponse optique de la résonance plasmon des nanoparticules est décrite par une fonction de type Lorentzienne, dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la partie imaginaire de la constante diélectrique de la nanoparticule $Im(\epsilon_m(\Omega_R))$. Pour de très petits objets, cette grandeur est modifiée par le confinement et augmente ainsi avec la diminution de taille des nanoparticules. Lors de nos modélisations, on utilise donc des rayons moyens \emptyset plus petits que ceux obtenus pour le traitement thermique.

Il est important de comprendre que ces valeurs d'absorbance ne sont pas significatives en termes de quantification, puisqu'elles ne prennent pas en compte ni la taille dz des zones colorées comprenant les nanoparticules, ni le taux de remplissage transverse de l'écriture laser (espacement et épaisseur des lignes par unité de surface). Il faut obtenir le coefficient d'absorption linéaire α_{NP} apparent associé (non corrigé par espacement et épaisseur des lignes par unité de surface). Ainsi en utilisant la loi de Beer-Lambert [4. 3] on peut décrire très simplement le parcours du rayonnement lumineux traversant le milieu complet schématisé en Figure 4. 25 :

$$\frac{I_T(NP)}{I_o} = e^{-\alpha_{LBG} \cdot (L-e)} \times e^{-\alpha_{dn} \cdot (e-dz)} \times e^{-\alpha_{NP} \cdot dz} \quad [4. 30]$$

avec α_{LBG} et α_{dn} les coefficients d'absorption linéaire du verre LBG dopés 1 mol% d'Ag₂O non modifié et des structures présentant une modification d'indice seule. Les épaisseurs L , e , dz sont représentées en Figure 4. 25. Comme toutes les structures sont réalisées au sein du même échantillon, et après avoir comparé les différents résultats numériques, il est correct de poser l'expression suivante :

$$\frac{I_T(dn)}{I_o} \approx \exp\{-\alpha_{LBG} \cdot (L - e) - \alpha_{dn} \cdot (e - dz)\} \quad [4. 31]$$

avec $I_T(dn)/I_o$ la transmittance du signal ayant traversé la zone de l'échantillon présentant les modifications d'indice uniquement. Ainsi, le coefficient d'absorption linéaire des zones colorées comprenant les nanoparticules s'écrit simplement selon l'équation [4. 1]. D'autre part, afin d'obtenir dz , les structures carrées ont toutes été coupées en deux, puis polies par la tranche pour ramener les structures en surface de manière à ce que les lignes écrites interceptent la tranche polie du verre, afin d'être ensuite imagées et mesurées [Figure 4. 22].

$$\alpha_{NP} = -\frac{1}{dz} \times \ln \left[\frac{I_T(NP)}{I_T(dn)} \right] \quad [4. 1]$$

La Figure 4. 27 représente les spectres des coefficients linéaires d'absorption α_{NP} associés aux différents couples de paramètres (F, N_{eff}) .

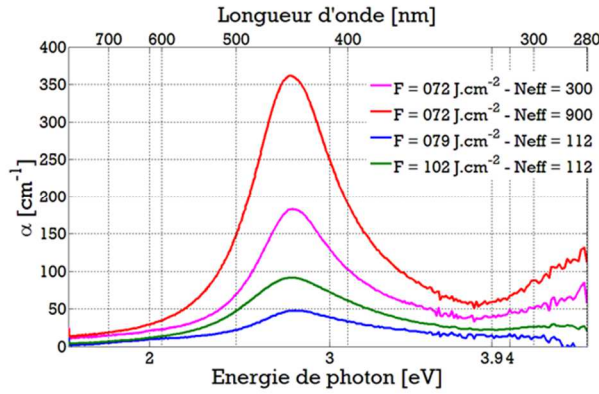


Figure 4. 27. Coefficients d'absorption linéaire du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O pour différents couples de paramètres (F, N_{eff}) d'écriture.

Les résultats présentés en Figure 4. 27 dévoilent des pics de résonance plasmon mieux définis. Le traitement de données réalisé grâce à l'équation [4. 1] permet surtout de quantifier et distinguer l'influence des différents couples de paramètres (F, N_{eff}) sur l'amplitude des coefficients d'absorption linéaire α_{NP} , directement reliée au facteur de remplissage f des nanoparticules générées par irradiation laser. Ainsi, à nombre fixe d'impulsions injectées, l'augmentation de la fluence permet d'accroître le facteur de remplissage. Ce facteur f est d'autant plus important que le nombre d'impulsions augmente (à fluence constante).

- Modélisation de la réponse plasmon de surface des nanoparticules

Par souci de simplification, la ligne de base des coefficients d'absorption linéaires α_{NP} en Figure 4. 28 a été légèrement réajustée en fonction des modélisations des réponses plasmons.

Le traitement de données précédent [4. 1] permet non seulement de corrélérer l'amplitude des pics aux facteurs de remplissage des nanoparticules, mais aussi de s'affranchir d'une partie de la contribution de l'absorption du verre en tendant vers les plus fortes énergies. En effet, contrairement aux réponses optiques obtenues par traitement thermique en Figure 4. 15 (a), la contribution de l'absorption du verre dans la région UV est moins importante grâce aux corrections numériques résumées par l'équation [4. 1]. Cependant, bien que les bandes de résonance soient plus larges pour les structures irradiées que pour les traitements thermiques, la Figure 4. 28 présente le même décalage entre les coefficients d'absorption linéaire expérimentaux et modélisés à partir de la même énergie de photon $E \geq 3 \text{ eV}$. Ceci est attribué d'une part à l'absorption des espèces Ag_β centrée autour de $\lambda = 325 \text{ nm}$, qui varie en réalité en fonction couples de paramètres (F, N_{eff}) , c'est-à-dire en fonction du pourcentage de conversion des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules et du pourcentage de conversion des Ag_α en Ag_β ou autres espèces d'agrégats d'argent. D'autre part, le décalage entre les α_{NP} expérimentaux et modélisés est aussi attribué à la contribution de la partie imaginaire de la constante diélectrique du verre $\epsilon_g = \text{Re}(\epsilon_g) + i \times \text{Im}(\epsilon_g)$, non prise en compte dans le modèle Maxwell-Garnett. De plus, on notera que l'augmentation de α_{NP} pour $\lambda < 318 \text{ nm}$ est principalement due à l'absorption des photons dans les transitions interbandes de l'argent dont on rappelle que le seuil est défini pour $\hbar\Omega_{ib} = 3.9 \text{ eV}$. Cette augmentation est aussi observable sur les courbes modélisées et se trouve très bien corrélée aux courbes expérimentales.

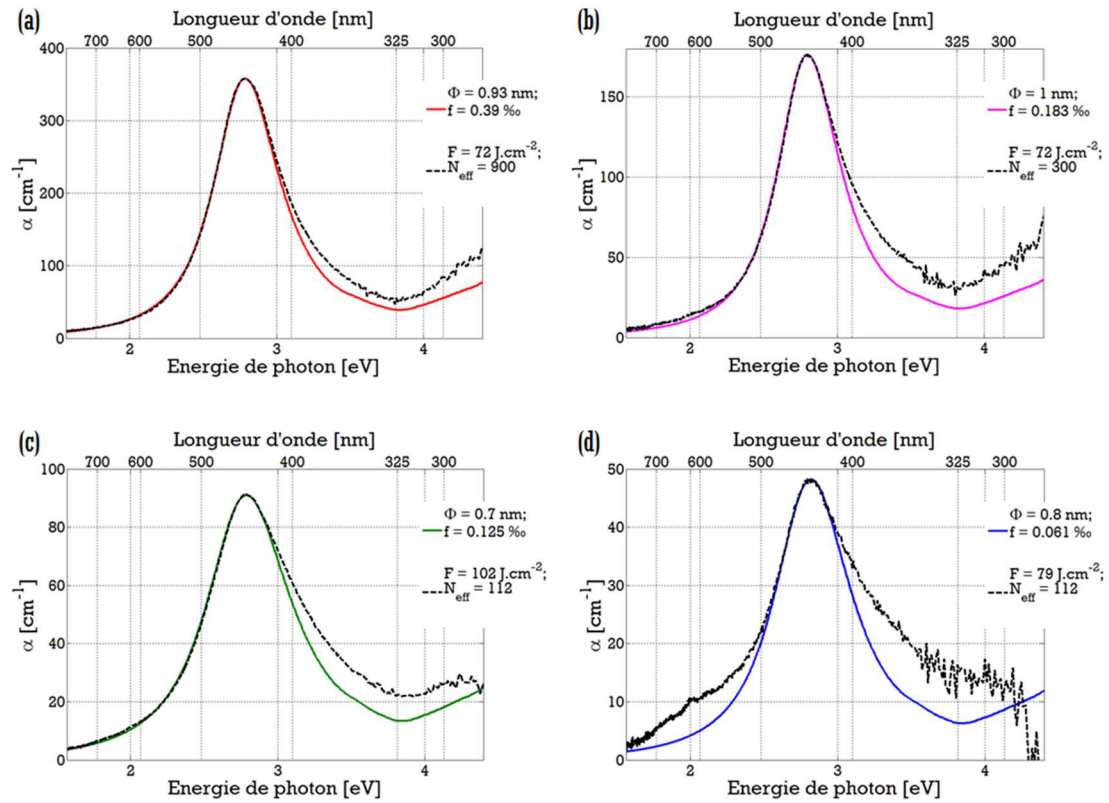


Figure 4. 28. Coefficients d'absorption linéaire des structurations laser incluses en volume du verre LBG dopé 1 mol% d'Ag₂O. Les courbes noires en pointillé sont les données expérimentales, pour des irradiations selon différents couples de paramètres (F, N_{eff}). Les courbes colorées sont les réponses optiques des ensembles composites modélisés à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen \varnothing contenues dans un verre de constante diélectrique $\epsilon_g = n^2$ et selon un facteur de remplissage f , traduisant la résonance plasmon de surface selon la théorie de Maxwell-Garnett pour de très faibles densités [Chap. IV. 2. 2. d)].

Comme précédemment, en jouant sur deux variables, c'est-à-dire le rayon de la nanoparticule \varnothing et le facteur de remplissage f , nos modélisations nous permettent d'obtenir de très bonnes équivalences avec les résultats expérimentaux. Ces paramètres sont listés en Table 4. 8.

Les coefficients d'absorption linéaire obtenus grâce aux corrections résumées en équation [4. 1] ne prennent pas en compte l'inhomogénéité du plan d'écriture en forme de grille. Les spectres représentent la lumière transmise à travers les lignes d'écriture contenant les nanoparticules, ainsi que les espacements entre ces lignes. Typiquement, pour des lignes épaisses de 2 μm et distantes de 10 μm , le taux de structuration transverse est de 20%. Il faudrait donc renommer a priori les courbes avec cette estimation, ce qui affecterait les simulations présentées en partie suivante et notamment le facteur de remplissage f . Les valeurs des rayons \varnothing n'étant que très peu, voire pas du tout affectée par cette correction. Toutefois, ces corrections ne sont pas réalisées ici, mais seront effectuées sur de futurs résultats expérimentaux.

- Taux de conversion de l'argent

On liste en Table 4. 8, les rayons moyens et les taux de remplissage des nanoparticules formées par irradiation laser dans le verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O.

L'amplitude des α_{NP} corrélée à f permet d'observer un maximum de remplissage des nanoparticules pour le nombre d'impulsions le plus grand : $N_{eff} = 900$. On atteint ainsi $f \sim 0.4 \text{ ‰}$, ce qui est presque 8 fois plus élevé que le facteur de remplissage obtenu pour le traitement thermique du verre LBG dopé 2 mol% Ag₂O et quasiment 250 fois plus grands que celui obtenu pour le même traitement thermique du verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O. L'amplitude des α_{NP} la plus faible est générée pour une fluence $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}$ et un faible nombre d'impulsions : $N_{eff} = 112$. On atteint ainsi $f \sim 0.06 \text{ ‰}$, ce qui est équivalent au facteur de remplissage obtenu pour le traitement thermique du verre LBG dopé 2 mol% Ag₂O, mais cependant 38 fois plus grand que celui obtenu pour le même traitement thermique du verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O. Cependant, la largeur des pics traduit dans tout les cas des nanoparticules beaucoup plus petites lors des irradiations comparées aux nanoparticules produites par traitement thermique. Les rayons des nanoparticules induites par irradiations laser sont également plus petits que ceux obtenus par le traitement thermique considéré. Ceci est à corrélérer avec un temps de croissance plus long du traitement thermique, ce qui permet alors une migration importante des ions argent, tandis que le processus laser s'apparente plus à une trempe qui limite le temps de diffusion des ions argent et par conséquent leur possible croissance.

99 mol% [LBG] + 1 mol% Ag ₂ O	f	\varnothing [nm]	N_{Ag}
$F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 900$	0.39 ‰	0.9	199
$F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 300$	0.18 ‰	1	248
$F = 79 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 112$	0.06 ‰	0.8	127
$F = 102 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 112$	0.12 ‰	0.7	85

Table 4. 8. Table de récapitulation des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par irradiation laser dans les verres LBG dopés à 1 mol% Ag₂O, selon différents couples de paramètres (F, N_{eff}). Approximation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline supposée monométallique selon le modèle du cuboctaèdre tronqué.

Notons que pour ces couples de paramètres (F, N_{eff}), l'absence d'un déplacement vers le rouge des pics d'absorption et de l'obtention de facteurs de remplissage faibles ($f < 1\text{‰}$) valident l'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett décrit pour de très faibles densités, même dans le cas des fortes irradiations laser. Nos processus laser favorisent ainsi fortement la nucléation des nanoparticules et moins leur croissance.

La modélisation des réponses plasmon permet d'obtenir des rayons moyens de l'ordre du nanomètre. Des tentatives d'imagerie des structures au microscope électronique à balayage n'ont pas permis d'observer directement ces nanoparticules, ce qui est en accord avec leur faible taille. Ces grandeurs sont aussi en phase avec les résultats d'autres groupes de recherche qui démontrent l'atténuation de la maturation d'Ostwald lors de la formation de

nanoparticules assistée par irradiation de rayons X [213]. Ainsi, l'irradiation laser femtoseconde des verres dopés permet la réduction d'un fort pourcentage des éléments argent, et donc la nucléation d'un grand nombre de nanoparticules compensant les faibles rayons moyens modélisés. Ces rayons \emptyset semblent diminuer avec l'augmentation de la fluence.

À partir de \emptyset , on approxime le nombre d'éléments d'argent N_{Ag} contenus dans une nanoparticule en utilisant l'équation [4. 27]. Cette expression est valable pour une nanoparticule de type cristalline dite cuboctaédrique tronqué [Figure 4. 15 (b)]. Or, si l'on reprend les résultats numériques et expérimentaux [210, 211] présentés en partie IV. 4. 1. a), Amano *et al.* ont estimé grâce à des simulations qu'une nanoparticule d'argent contenant $N_{Ag} \leq 1415$ atomes, c'est-à-dire possédant un rayon $\emptyset < 1.79$ nm, favorise plus facilement une structuration non cristalline [Figure 4. 15 (c)]. Au vu des résultats des simulations, on peut donc présumer que le nombre d'éléments d'argent N_{Ag} est surestimé puisque la structure non cristalline tend à être moins compacte. Toutefois, en reprenant les équations de la partie IV. 4. 1. a), on exprime en Table 4. 9 les densités volumiques de nanoparticules ρ_{NP} , les densités volumiques d'atomes d'argent formant des nanoparticules supposées cristallines $\rho_{Ag}(NP)$ et le rapport de conversion des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argents présents initialement dans le verre sous forme Ag_{α} et Ag_{β} . Pour le verre dopé 1 mol% Ag_2O , cette valeur a déjà été estimée à $\rho_{Ag}(verre) = 1.83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Table 4. 7].

99 mol% [LBG] + 1 mol% Ag_2O	$\rho_{NP} [\mu m^{-3}]$	$\rho_{Ag}(NPs) [cm^{-3}]$	Rapport de Conversion
$F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 900$	1.2×10^5	2.3×10^{19}	12.6 %
$F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 300$	4.3×10^4	1.1×10^{19}	5.9 %
$F = 79 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 112$	2.8×10^4	3.6×10^{18}	2.0 %
$F = 102 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 112$	8.7×10^4	7.4×10^{18}	4.1 %

Table 4. 9. Table de récapitulation des estimations des densités de nanoparticules, des densités d'atomes d'argent formant des nanoparticules et des densités totales d'argent contenu dans les verres LBG dopés à 1, 1.5 et 2 mol% Ag_2O , après application du même traitement thermique, c'est-à-dire pendant deux heures à 680°C. Approximation du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules supposées cristallines.

On confirme ici les très fortes densités volumiques de nanoparticules formées par irradiation laser femtoseconde. Pour le nombre d'impulsions le plus grand, $N_{eff} = 900$, on atteint ainsi $\rho_{NP} \sim 120\,000 \mu m^{-3}$, ce qui est presque 1 200 fois plus élevé que la densité volumique générée après traitement thermique du verre LBG dopé 2 mol% Ag_2O et quasiment 120 000 fois plus grand que celui obtenu pour le même traitement thermique du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O . Pour une fluence $F = 79 \text{ J.cm}^{-2}$ et un faible nombre d'impulsions : $N_{eff} = 112$, on atteint ainsi $\rho_{NP} \sim 28\,000 \mu m^{-3}$, ce qui est plus faible, cependant 288 fois plus élevé que la densité volumique générée après traitement thermique du verre LBG dopé 2 mol% Ag_2O , et environ 28 000 fois plus grand que celui obtenu

pour le même traitement thermique du verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O. Ces densités très importantes permettent ainsi d'avoir une réponse optique visible à l'œil nu [Figure 4. 25], malgré l'épaisseur très faible microscopique des structurations laser (d'épaisseur de l'ordre du paramètre confocal à l'écriture).

Le rapport de conversion [Table 4. 7] des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argent présents initialement dans le verre sous forme Ag_{α} et Ag_{β} , est calculé à partir des densités volumiques d'atomes d'argent formant des nanoparticules $\rho_{Ag}(NP)$. Comme précisé précédemment, ces estimations découlent d'équations définies pour des nanoparticules supposées cristallines. Ainsi, les résultats sont donc légèrement surestimés puisque les structures de faible dimension, qui ont tendance à être non cristallines, tendent à être moins compactes. Cependant, le cas des nanoparticules obtenues par traitement thermique du verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O fournit un taux de conversion de l'ordre de 0.5 ‰, ce qui largement plus faible que les taux de conversion obtenus pour une irradiation laser localisée dans le même verre, illustrés en Table 4. 9.

La Figure 4. 29 représente l'augmentation des densités volumiques d'atomes d'argent participant à la formation des nanoparticules supposées cristallines en fonction de la dose laser injectée définie à partir des couples de paramètres : $F \times N_{eff}$. Comme $\rho_{Ag}(NP)$ est une fonction du facteur de remplissage, f augmente donc aussi en fonction de la dose injectée.

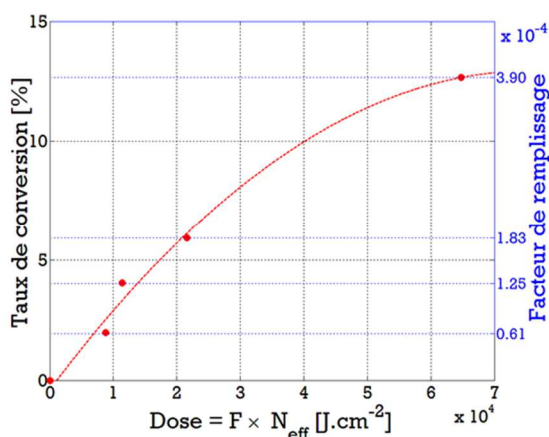


Figure 4. 29. Augmentation du facteur de remplissage f et donc du taux de conversion des éléments argent présents dans le verre initialement sous forme d'espèces Ag_{α} et Ag_{β} , en atomes participants à la formation des nanoparticules, en fonction de la dose laser déposée localement en volume d'un échantillon LBG dopé 1 mol% Ag₂O.

IV. 4. 2. c) Micro-spectroscopie de fluorescence

À l'instar de la partie IV. 4. 1. c) dans le cas des échantillons LBG dopés et traités thermiquement, il est aussi possible d'observer la bande d'absorption plasmon grâce à l'émission de fluorescence. Un micro-spectromètre confocal (Horiba Jobin-Yvon, LabRAM HR800) permet de récolter par épiscollection le signal de luminescence généré par une excitation $\lambda_x = 325 \text{ nm}$ provenant d'un laser continu He : Cd (Kimmon, 30 mW, TEM₀₀). À cette longueur d'onde, le signal récolté est généré par des espèces d'argent Ag_{α} et Ag_{β} , ne pouvant être distinguées comparativement aux résultats précédents des spectres en Figure 4. 19.

- Analyse spectrale

La Figure 4. 30 (a) présente donc les spectres de fluorescence normalisés de différentes zones, structurées ou non, de l'échantillon LBG dopé 1 mol% Ag_2O .

La bande de luminescence est centrée autour de $\lambda_{Em} = 510 \text{ nm}$. Tout d'abord, on retrouve ici le cas des structurations ne présentant qu'une modulation d'indice ($F = 39 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 900$). Le spectre d'émission de fluorescence [Figure 4. 30 (a), courbe verte] est en tout point équivalent à celui du verre non modifié [Figure 4. 30 (a), courbe noire]. Précisons ici que l'intensité relative récoltée (non montrée ici) sur ces structures présente une faible augmentation comparée à l'intensité relative de l'émission du verre non modifié. Cette spectroscopie n'ayant pas été réalisée pour d'autres longueurs d'excitation, c'est-à-dire $\lambda_x = 375 \text{ nm}$ et $\lambda_x = 280 \text{ nm}$, il est difficile d'expliquer quelle espèce est principalement responsable de cette augmentation. Cette variation peut probablement être due à un effet lentille dû à la forme des structures générées, affectant ainsi les paramètres géométriques de collecte. Pour ne pas avoir à prendre en compte de tels aspects délicats à quantifier, nous travaillons ici avec les émissions normalisées de fluorescence. L'égalité des spectres normalisés redémontre toutefois l'absence de formation perceptible de nanoparticules sous ces paramètres d'irradiation. Dans le cas des irradiations à $F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$, les spectres de fluorescence normalisés présentent une légère réduction d'intensité autour de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent. Cette diminution représente l'absorption de l'émission de fluorescence des Ag_α et Ag_β par les nanoparticules environnantes.

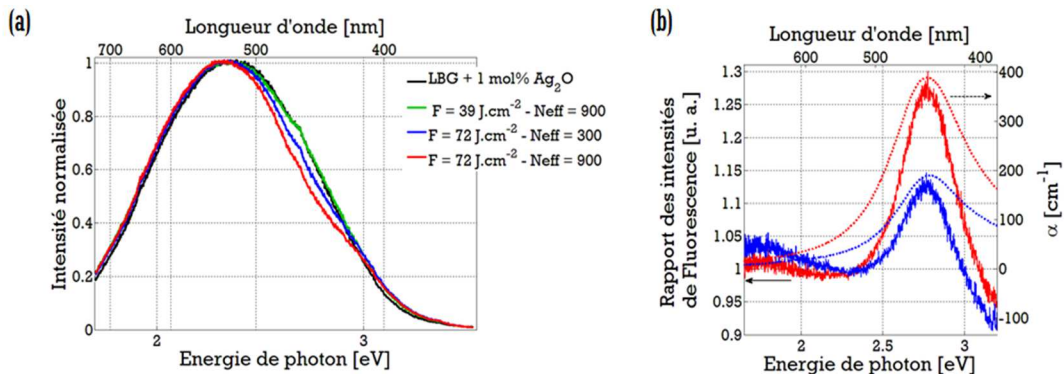


Figure 4. 30. (a) Spectres d'émission de fluorescence normalisés de différentes zones du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O , irradiées par laser ou non pour une excitation à $\lambda_x = 325 \text{ nm}$. (b) Rapport des intensités normalisées de fluorescence des milieux structurés par rapport au milieu non structuré pour une fluence $F = 72 \text{ J.cm}^{-2}$ et un nombre d'impulsions variable $N_{eff} = 900$ (courbe rouge) et $N_{eff} = 300$ (courbe bleue). Sur le même graphe, et pour comparaison sont présentés les coefficients d'absorption linéaire α_{NP} expérimentaux de ces mêmes structures [Figure 4. 27].

La Figure 4. 30 (b) illustre le rapport des intensités de luminescence entre ces milieux structurés et ceux ne contenant pas de nanoparticules. On retrouve la forme d'un pic d'absorption plasmon dont le maximum est bien corrélé à la position des résonances des mesures α_{NP} [Figure 4. 28].

- Imagerie hyper-spectrale

En utilisant un objectif de microscope réflectif de type Cassegrain ($36\times$, N.A. = 0.5) sur ce micro-spectromètre confocal, on est capable d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. De plus, comme précisé précédemment, les structures carrées ont toutes été coupées en deux, puis polies par la tranche pour être ramenées en surface afin d'être directement imagées [Figure 4. 31 (a)], mais aussi dans le but d'obtenir les spectres de fluorescence présentés en Figure 4. 30. Sans cette mise en forme de l'échantillon, la récolte de signal est réalisée selon l'axe de propagation du faisceau laser de structuration. L'intensité de luminescence est alors beaucoup plus faible et elle doit être corrigée par les absorptions et réfractions des différents milieux que le signal de luminescence traverse. Cette mise en forme de l'échantillon permet ainsi la récolte directe de l'émission de fluorescence selon l'axe de déplacement du faisceau laser de structuration et ne nécessite que très peu de corrections.

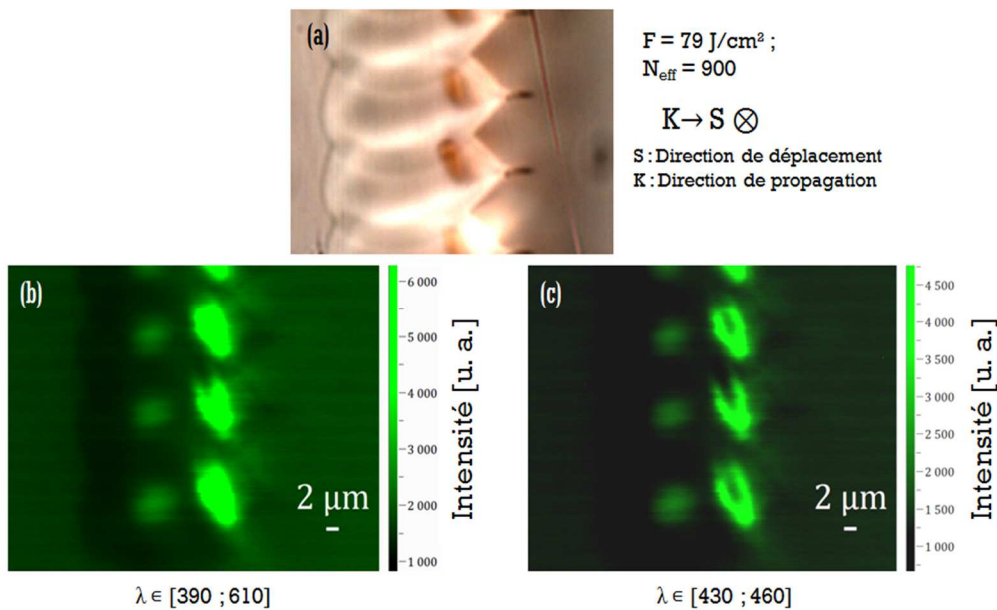


Figure 4. 31. (a) Microscopie de transmission en champ clair d'une structuration laser selon un couple de paramètres (F, N_{eff}) en volume d'un échantillon LBG dopé 1 mol% Ag_2O . (b, c) Reconstitution 2D de ces mêmes structures en imagerie de fluorescence à partir de spectres obtenus après récolte de la luminescence ($\lambda_x = 325 \text{ nm}$) par micro-spectrophotométrie confocale. Ces reconstitutions représentent les intensités obtenues selon différentes fenêtres spectrales : (b) $\lambda(\text{émission}) \in [390 ; 610] \text{ nm}$ et (c) $\lambda(\text{émission}) \in [430 ; 460] \text{ nm}$.

De plus, cette configuration permet d'imager la distribution spatiale de l'émission de la fluorescence [Figure 4. 31 (b)]. Encore une fois, à cette longueur d'onde $\lambda_x = 325 \text{ nm}$, le signal récolté provient à la fois de l'excitation de l'espèce d'argent qualifiée Ag_α et de l'excitation des Ag_β . Ces deux types d'espèces ne peuvent donc pas être distinguées comparativement aux résultats précédents en Figure 4. 19. On se limite ici uniquement à observer et à décrire l'image générée par la répartition spatiale de l'intensité récoltée.

Cette variation d'intensité permet de retrouver la forme des structures, celle-ci étant dessinée par la variation d'indice et dévoilée par la microscopie de transmission en champ clair [Figure 4. 31 (a)]. Ces structures en forme d'ampoules ont largement été étudiées dans la littérature. En particulier, Maclair *et al.* [214] les ont corrélées aux simulations de dépositions d'énergie lors de la focalisation d'une impulsion gaussienne laser femtoseconde en volume d'un matériau diélectrique, en prenant en compte différents effets non linéaires, tels que l'absorption due à la photo-

ionisation, l'autofocalisation, l'automodulation de phase ou encore la défocalisation plasma. Ainsi, illustrée en Figure 4. 31 (a), l'absorption laser a lieu en avant du point focal et son maximum est positionné au niveau de la zone colorée.

L'image en fluorescence sur tout le spectre de récolte du signal [Figure 4. 31 (b)] montre donc une perte en intensité, par rapport au verre non modifié, au niveau des limites de la structuration, puis une légère élévation au centre de structure en amont de la zone de focalisation maximale, probablement être due aux variations d'indice et à un effet lentille. D'autre part, il apparaît une forte augmentation de l'intensité de fluorescence au niveau de la zone colorée, c'est-à-dire là où se positionnent les nanoparticules. Sans plus d'information, il est difficile d'attribuer cette augmentation à une exaltation de la fluorescence par les nanoparticules, ou à la génération d'une nouvelle espèce d'éléments argent en particulier, excitée principalement par cette longueur d'onde, ou encore par un effet de géométrie de structure.

Cependant, cette augmentation permet toutefois d'observer la position spatiale des nanoparticules. En effet, l'image en fluorescence [Figure 4. 31 (c)] obtenue en limitant l'intégrale de l'intensité au domaine spectral proche de la résonance plasmon, c'est-à-dire $\lambda \in [430; 460] \text{ nm}$, montre une forte diminution de l'intensité de fluorescence, principalement au centre des structures colorées. Ceci engendre donc la discussion concernant la formation d'un milieu composite local comportant un fort gradient de facteur de remplissage f , et voire aussi un faible gradient de rayon de nanoparticule \emptyset . En effet, la déposition de l'énergie lors de la focalisation laser n'étant pas homogène spatialement, il est légitime de supposer que le milieu structuré ne le sera pas non plus.

Toutefois, ce gradient peut être utile. Une augmentation du facteur de remplissage induisant une augmentation de l'indice du milieu, la formation d'un gradient radial f le long d'une écriture laser permet d'engendrer un guide d'onde efficace, en supposant la lumière guidée de longueur d'onde suffisamment écartée par rapport à la position de l'absorption plasmon de surface des nanoparticules (par exemple dans l'infrarouge).

IV. 4. 2. d) Déformation de nanoparticules sphériques

Les données de transmittance I_T/I_0 des différentes zones structurées dans l'échantillon LBG dopé 1 mol% Ag₂O, ont été illustrées par le schéma en Figure 4. 25.

Ces mesures de transmission en lumière polarisée ont été réalisées en fonction de la polarisation incidente de l'onde lumineuse par rapport à la position des lignes d'irradiations. Trois orientations de la polarisation linéaire ont été utilisées [Figure 4. 32 (a)] : la polarisation incidente H (= horizontale) est parallèle aux lignes structurées, V (= verticale) décrit une polarisation incidente perpendiculaire aux lignes structurées, et la polarisation à 45° est définie pour une polarisation incidente intermédiaire aux deux dernières. De plus, en plaçant un second polariseur avant le détecteur, nous avons pu observer que le taux de dépolarisation de la lumière en sortie de l'échantillon était nul.

- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Comme précédemment, les données de transmittance permettent d'obtenir les résultats d'absorbance présentés en Figure 4. 32 (b). Dans le cas des couples de paramètres introduits précédents [voir Chap. IV. 4. 2. b)], les absorbances des structurations laser n'illustrent pas de variation entre les différents spectres en fonction des

polarisations H , V et 45° . En termes d'exemple, les courbes vertes en Figure 4. 32 (b) reprennent le cas : $F = 72 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 300$. Les trois courbes sont bien équivalentes et se superposent en termes d'amplitude.

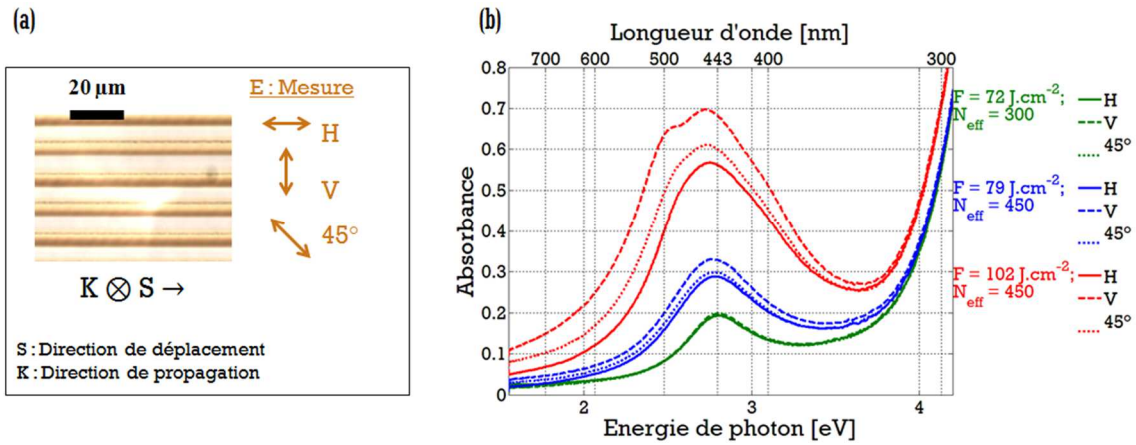


Figure 4. 32. (a) Imagerie en transmission en champ clair et en lumière polarisée des lignes de nanoparticules formées par irradiation laser, pour trois orientations de la polarisation de la lumière, lors de la mesure par spectrophotométrie UV-Visible, par rapport à l'orientation des lignes inscrites par irradiations laser. (b) Spectres d'absorbance en lumière polarisée de structures pour différents couples de paramètres (F , N_{eff}) dans le verre du verre LBG dopé à 1 mol% Ag_2O , selon les trois polarisations choisies en analyse, à savoir parallèles aux lignes structurées (notée H = horizontale), perpendiculaire (notée V = verticale), et à 45° des lignes pour une orientation intermédiaire. En vert : $F = 72 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 300$. En rouge : $F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$. En bleu : $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$.

Sur cette Figure 4. 32 (b), alors que la dose laser augmente, c'est-à-dire la grandeur $F \times N_{eff}$, les trois différents spectres en fonction des polarisations se distinguent. Dans le cas des courbes bleues en Figure 4. 32 (b), représentant le couple $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$, seule une variation d'amplitude est *a priori* observable. Cela est attribué à l'effet de réseau généré par le motif d'irradiation. La diffraction induite par un tel réseau est plus forte pour une polarisation perpendiculaire à l'orientation des lignes structurées, conduisant ainsi à une absorbance apparente plus forte pour cette polarisation. Enfin, dans le cas des courbes rouges en Figure 4. 32 (b), représentant le couple $F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$, une partie de la variation d'amplitude est de la même façon attribuée à cet effet de type réseau. Cependant, dans ce dernier cas, les profils spectraux des trois courbes sont différents. Selon l'orientation H , une large bande est observable, centrée autour de la longueur d'onde de résonance plasmon. Selon l'orientation à 45° , l'absorption de la bande augmente pour les plus grandes longueurs d'onde et enfin selon l'orientation V , un second pic apparaît autour de 500 nm.

Contrairement aux traitements numériques précédents, il n'est pas utile ici de corriger les données et de les représenter sous forme de coefficients d'absorption linéaire. En effet, comme il apparaît une variation en fonction de la polarisation, la quantification des structures en termes de facteur de remplissage et de rayons moyens des nanoparticules est déformée puisque la modélisation numérique de la réponse plasmon est basée sur un milieu composite contenant des nanoparticules sphériques, de faible densité et réparties de façon homogène. Malgré cela, en prenant en compte l'épaisseur des structures, l'intensité du pic d'absorbance et les résultats précédents du taux

de conversion en fonction de la dose laser injectée [Figure 4. 29], on peut approximer un facteur de remplissage minimal pour ces structures : $f > 0.18 \%$.

Les graphiques en Figure 4. 33 représentent les spectres d'absorbance normalisés pour les polarisations en configuration H et V . D'une part, on retrouve le cas simple du couple de paramètres n'induisant pas de modification spectrale ou en intensité en fonction de la polarisation [Figure 4. 33 (a), courbes vertes] ($F = 72 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 300$). Les deux bandes, H et V , sont centrées sur la longueur d'onde $\lambda_R \approx 443 nm$ correspondant à la de résonance plasmon de surface des nanoparticules métalliques dans notre matrice vitreuse LBG.

D'autre part, dans le cas du couple $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ [Figure 4. 33 (b), courbes bleues] la variation d'amplitude présentée en Figure 4. 32 (b) s'accompagne d'un léger déplacement perceptible vers la région rouge du spectre, par rapport à la longueur d'onde λ_R , et cela accentué dans le cas de la polarisation V . De même, dans le cas du couple $F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ [Figure 4. 33 (c), courbes rouges] les absorbances normalisées présentent un déplacement plus accentué vers la région rouge du spectre, par rapport à la longueur d'onde λ_R . En se basant sur les études d'Abdolvand *et al.* déjà introduites en partie IV. 2. 1. a), il est possible d'interpréter ces résultats en termes de déformation des nanoparticules lors de l'écriture laser, ce que nous allons discuter ci-après.

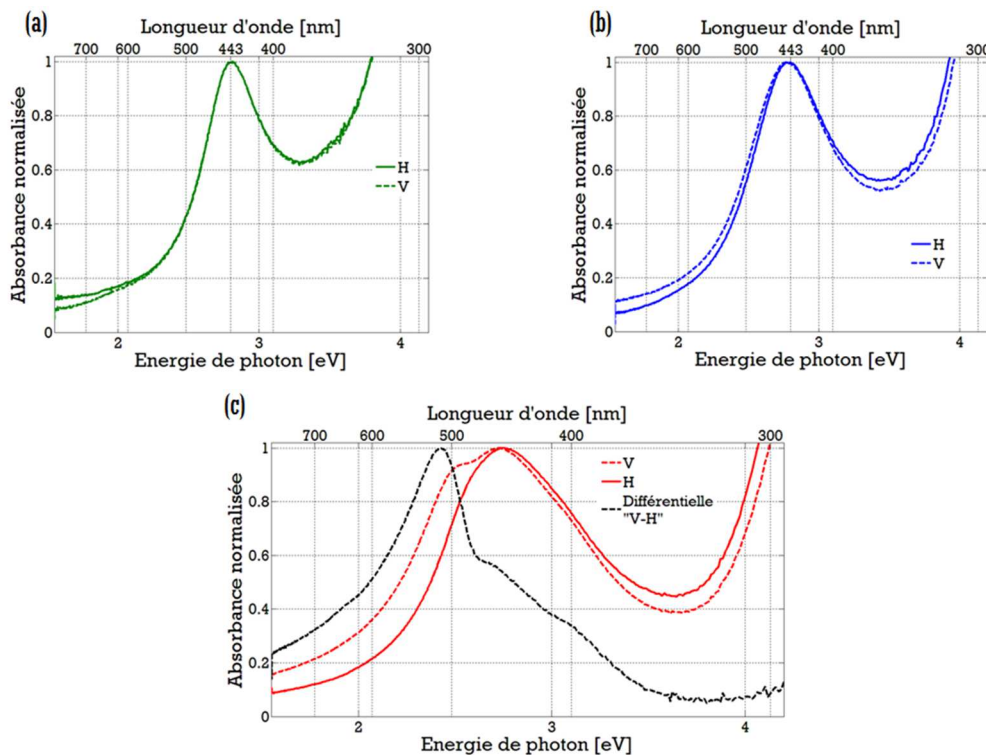


Figure 4. 33. Absorbances normalisées des structurations laser incluses en volume du verre LBG dopé 1 mol% d'Ag₂O, après irradiation selon différents couples de paramètres (F, N_{eff}) et deux polarisations : H horizontale aux lignes structurées, V verticale. (a) En verts : $F = 72 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 300$, (b) en bleues : $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$, (c) en rouges : $F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$.

- Génération de particules oblates

Selon les études que l'on retrouve dans la littérature [137, 138, 162, 163], l'irradiation laser femtoseconde de nanoparticules incorporées dans des matrices de silice peut générer une modification de la sphéricité des nanoparticules, induisant une évolution de la réponse spectrale des structures.

Dans un régime que ces auteurs appellent « multi-shots », un grand nombre d'impulsions est injecté, avec typiquement $N = 1000$ à 5000 . L'irradiation laser provoque la formation de nanoparticules asphériques prolates [Figure 4. 34 (a)], en forme de ballon de rugby, dont l'axe principal de symétrie de rotation est l'axe long du sphéroïde. Cette anisotropie de forme induit alors une levée de dégénérescence de la position spectrale de la réponse plasmonique en fonction de la direction de l'état de polarisation de la lumière qui vient sonder de tels sphéroïdes. Ainsi, si la polarisation incidente de la lumière lors de la mesure d'absorbance (ou d'extinction) est le long de cet axe de rotation (polarisation p), le pic de résonance est déplacé vers le rouge. Si la polarisation incidente est perpendiculaire à cet axe (polarisation s), le pic est déplacé vers le bleu. Ces faits ne semblent pas s'adapter à nos résultats représentés en figure [Figure 4. 33 (c)], car nous n'observons pas un tel déplacement spectral vers les petites longueurs d'onde.

Dans un régime que ces auteurs appellent « single-shot » ou de faibles nombres d'impulsions, l'irradiation laser provoque la formation de nanoparticules asphériques oblates [Figure 4. 34 (b)], aussi en forme de sphéroïde, mais dont l'axe secondaire, c'est-à-dire le plus court, est l'axe de symétrie de rotation. Dans ce cas, les deux bandes générées par des polarisations respectives s et p incidente, sont déplacés vers le rouge. Ce décalage des deux polarisations est en accord avec nos observations [Figure 4. 33 (b) et (c)]. De plus, les résultats présentés en référence [160] spécifient que la bande associée à la polarisation s possède un maximum positionné à des longueurs d'onde plus élevées que celui de la bande d'absorption associée à la polarisation p .

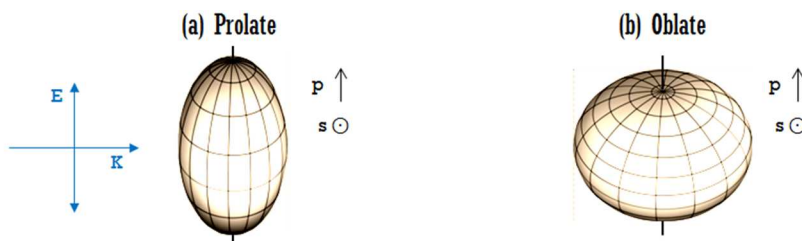


Figure 4. 34. Schématisation de nanoparticules asphériques et représentation des axes p et s en fonction de la polarisation \vec{E} de la lumière incidente se propageant selon \vec{K} lors la caractérisation spectrale des nanoparticules (axes bleus).

Grâce aux couples de paramètres laser $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ [Figure 4. 33 (b), courbes bleues] et $F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$ [Figure 4. 33 (c), courbes rouges], on propose donc ici l'idée que la micro-structuration a généré la formation de nanoparticules sphériques ainsi que la légère déformation de ces structures, soit de façon simultanée en un même processus directement lors de l'écriture, soit de façon successive en deux étapes dues au chevauchement des irradiations à cause d'une séparation trop faible entre les différentes lignes de structuration. Pour le premier couple de paramètres, cette déformation est négligeable.

Pour le second couple de paramètres, cette déformation est évidemment notable. Cependant, le pic associé à la polarisation en configuration V se compose de deux contributions. On en déduit donc, qu'uniquement une partie des

nanoparticules sont déformées. D'après l'orientation des lignes lors de la mesure, quelques nanoparticules oblates [Figure 4. 34 (b)] sont donc ici générées telle que leur axe de rotation est a priori défini le long le l'axe de déplacement \vec{S} du faisceau laser d'écriture.

Contrairement aux verres de silice étudiés dans la littérature [160], il semble donc que l'on puisse générer dans nos verres de borogermanate de lanthane une asphéricité oblate, selon le comportement spectral observé en Figure 4. 33 (c). Expérimentale, cette déformation a pu être possible grâce à une forte intensité d'impulsion laser irradiant l'échantillon avec un régime de cadencement à 250 kHz et un nombre d'impulsions effectif injecté qui est intermédiaire aux régimes « single-shot » et « multi-shots » [160] décrits précédemment pour le cas de la silice.

IV. 4. 3) Dissolution de nanoparticules dans les LBG et propriétés optiques

L'ensemble du milieu composite structuré par irradiation laser femtoseconde, possède des propriétés optiques linéaires et non linéaires remarquables, tel que nous allons le décrire. Cette partie présente d'une part les propriétés de diffraction observées sur un de nos motifs d'irradiation en configuration carrée et mentionne les propriétés de réflexion d'un milieu formé de nanoparticules métalliques en forte densité volumique.

D'autre part, tout comme les nanoréseaux fabriqués en surface des échantillons gallophosphates, les structures de nanoparticules ont été observées sur le banc d'imagerie non linéaire de doublage en fréquence, afin d'étudier la génération de second harmonique assisté par un champ électrique statique [Chap. II. 3 et III. 4. 2. c)]. Les résultats présentent ici l'acquisition et l'imagerie de ce signal EFISHG sur les structurations laser, ainsi que la dissolution des nanoparticules par le faisceau laser femtoseconde utilisé sur cette manip de caractérisation.

IV. 4. 3. a) Propriétés optique linéaires

En fonction des couples de paramètres d'irradiation choisis, on structure par focalisation laser femtoseconde des micro-régions contenant ou non un milieu composite métal/verre. Tout au long de ce chapitre, nous nous intéressons à la propriété d'absorption de ce milieu par l'absorbance et le coefficient d'absorption linéaire α associé, que l'on illustre une nouvelle fois en Figure 4. 35 (a), en fonction de différents facteurs de remplissage selon une modélisation prenant en compte la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités de nanoparticules d'argent contenues dans un milieu diélectrique non absorbant.

Cependant, l'absorption n'est pas la seule grandeur physique que l'on peut extraire de ce modèle de milieu effectif. En effet, on peut exprimer la dispersion du milieu structuré qui est décrit par la composante réelle de la racine carrée de la constante diélectrique effective : $n_{eff} = Re(\sqrt{\varepsilon_{eff}})$. Pour un faible facteur de remplissage $f \leq 1\%$, cette dispersion équivaut à peu près à celle du matériau ne contenant pas de nanoparticules [Figure 4. 35 (b), courbes verte et noire]. Par contre, pour des facteurs de remplissage plus grands, la dispersion peut varier très fortement [Figure 4. 35 (b), courbes bleue et rouge], atteignant localement des indices optiques supérieurs à 2.

De ma même façon, la réflexion du milieu structuré est équivalent à peu près à celle du matériau ne contenant pas de nanoparticules [Figure 4. 35 (c), courbes verte et noire], dans le cas d'un faible facteur de remplissage $f \leq 1\%$. Cette réflexion atteint des valeurs beaucoup plus élevées avec l'augmentation du facteur f [Figure 4. 35 (c), courbes bleue et rouge], atteignant un pourcentage de quasiment 20% à l'interface air/matériau composite, en incidence

normale pour un remplissage de 10 %. Cependant, pour de mêmes taux de remplissage, la réflexion à l'interface entre le verre vierge et le matériau composite décroît nettement [Figure 4. 35 (d)]. Celui-ci atteint le taux de réflexion verre vierge/air, c'est-à-dire ici environ 7%, uniquement à partir d'un taux de remplissage de 10%. Pour des applications en optique et photonique intégrée, telles que la réalisation de micro-réflecteurs, c'est cette interface qui est intéressante à étudier. L'optimisation de la réflexion passe donc principalement par l'optimisation du facteur de remplissage. À l'instar des modélisations de l'absorbance, nous rappelons que le pic de résonance en réflexion est d'autant plus étroit que la taille moyenne des nanoparticules métalliques augmente, diminuant ainsi le taux de réflexion aux plus basses énergies.

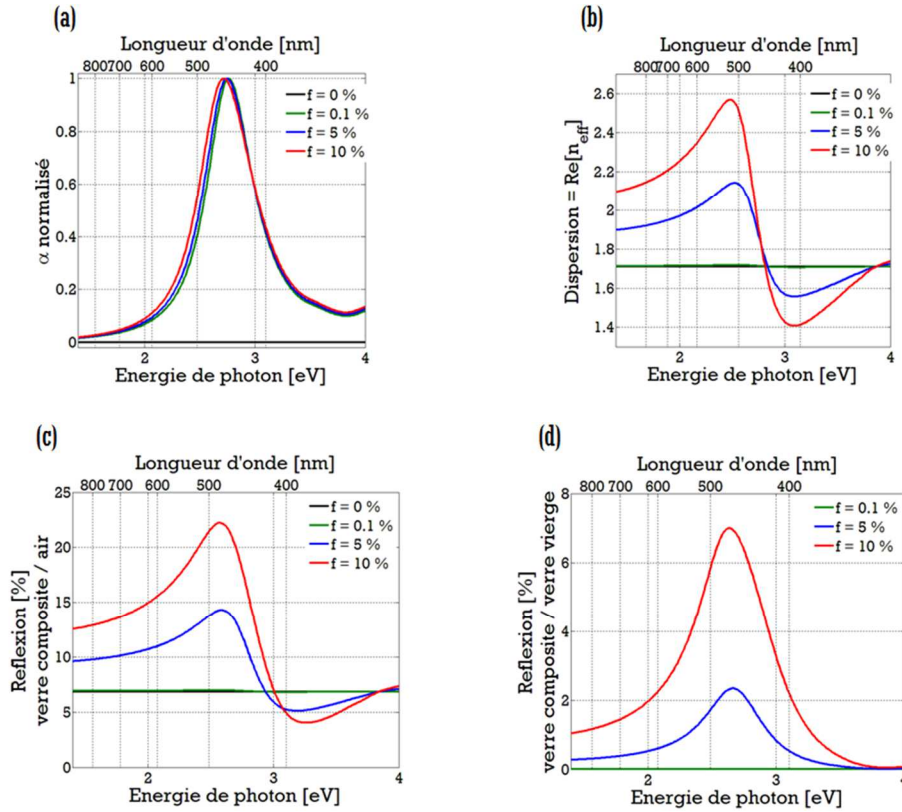


Figure 4. 35. (a) Coefficients d'absorption linéaires normalisés $\left[\alpha = \left(\frac{2\omega}{c}\right) \times \text{Im}(\sqrt{\epsilon_{eff}})\right]$. (b) Dispersion $[n_{eff} = \text{Re}(\sqrt{\epsilon_{eff}})]$. Réflexion de Fresnel en incidence perpendiculaire à l'interface (c) air/matériau composite $\left[R = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_{eff}} - 1}{\sqrt{\epsilon_{eff}} + 1}\right]^2\right]$ et (d) matériau vierge/matériau composite $\left[R = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_{eff}} - n}{\sqrt{\epsilon_{eff}} + n}\right]^2\right]$. Simulations modélisées à partir de nanoparticules monodisperses de rayon moyen $\phi = 1 \text{ nm}$ contenues dans un verre de constante diélectrique non absorbante et sans dispersion spectrale, selon un facteur de remplissage f variables entre 0 et 10 %, montrant les résonances plasmon de surface dans le cadre de la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités [Chap. IV. 2. 2. d)].

En effet, il est important de noter que la réflexion, comme les deux autres propriétés optiques linéaires, est grandement dépendante de la longueur d'onde. Dans les cas précédemment étudiés d'irradiation laser femtoseconde dans les verres LBG, les facteurs de remplissage restaient inférieurs à 1‰ ce qui permettait de négliger ces aspects de dispersion [Figure 4. 35 (b), courbe verte] et de réflexion interne [Figure 4. 35 (d), courbe verte] lors de l'analyse des résultats des coefficients d'absorption linéaires.

- Application à la fabrication de réseaux et exploitation de la diffraction associée

La configuration en carré est constituée d'une série de lignes séparées de $10\ \mu\text{m}$. Ceci forme donc un milieu périodique transversalement, correspondant à un réseau, dont l'efficacité de diffraction dépend de la modulation d'indice entre la valeur constante $n = \sqrt{\varepsilon_g}$ dans le verre vierge et celle à forte dispersion spectrale dans le milieu structuré décrite par la composante réelle de la racine carré de sa constante diélectrique effective : $n_{eff} = \text{Re}(\sqrt{\varepsilon_{eff}})$ [Figure 4. 35 (b)].

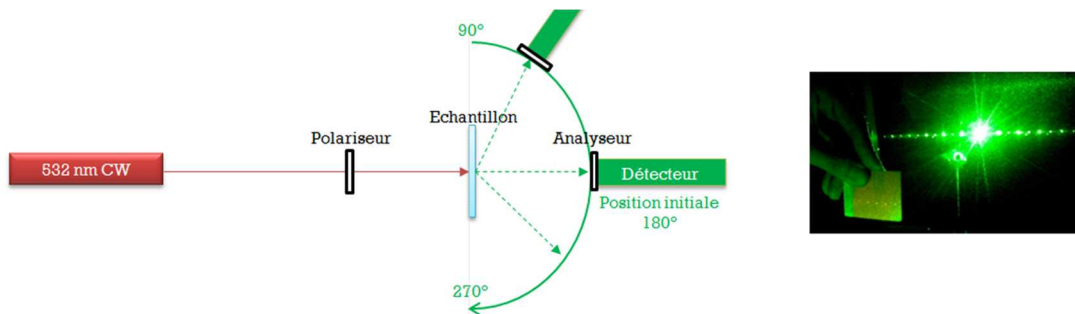


Figure 4. 36. Schématisation de la mesure de diffraction utilisée sur le verre LBG dopé à 1 mol% et photographie du motif de diffraction généré lors de la caractérisation du réseau créé avec les paramètres d'écriture $F = 102\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 450$.

Pour l'expérience de diffraction, nous avons utilisé un laser Nd : Yag doublé à la longueur l'onde $\lambda = 532\ \text{nm}$, suivie d'une lame d'onde permettant de modifier la polarisation incidente de faisceau sur le réseau. Après l'échantillon à caractériser, un détecteur est positionné sur un banc de rotation permettant une mesure en intensité sur 180° le long de du motif de diffraction [Figure 4. 36]. On observe un petit décalage du faisceau non diffracté entre les deux polarisations, parallèle et perpendiculaire, par rapport au réseau dû à l'optique utilisé en avant de l'échantillon [Figure 4. 37 (b), graphe en encadré]

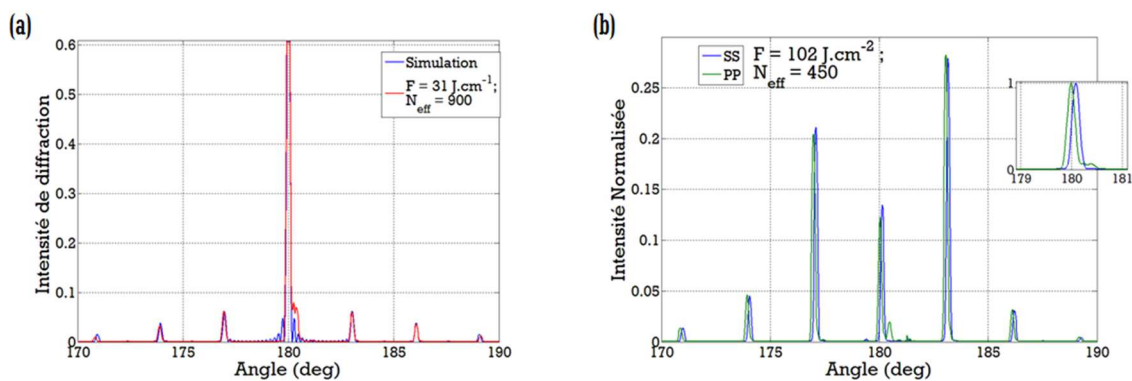


Figure 4. 37. Mesures expérimentales d'intensités de diffraction à $\lambda = 532\ \text{nm}$ obtenues pour deux fluences extrêmes d'écriture et normalisées par rapport au faisceau passant au travers du verre non structuré. (a) $F = 31\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 900$ et (b) $F = 102\ \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 450$.

La longueur d'onde employée est suffisamment écartée de la résonance plasmon de surface afin d'éviter au mieux l'absorption du faisceau laser continu par les nanoparticules du milieu composite. Les figures d'intensité de

diffraction sont obtenues dans le cas de deux fluences de structuration. Le premier couple ($F = 31 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$) associé à une simple variation d'indice ne génère qu'une très faible diffraction [Figure 4. 37 (a), courbe rouge]. L'intensité transmise à l'ordre 0, c'est-à-dire à 180° sur les graphiques, est largement supérieure à celles des ordres diffractés. Le premier ordre de diffraction est d'environ 6 % de l'intensité initiale, puis 3 % pour le deuxième ordre, *etcétéra*. Les résultats expérimentaux se superposent assez bien aux simulations effectuées [Figure 4. 37 (a), courbe bleue] pour des fentes séparées de $10 \mu m$ (en total accord avec l'espacement réalisé expérimentalement lors de l'écriture) et possédant une modulation d'indice de l'ordre de 10^{-2} .

Le second couple ($F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$) est associé au cas présentant la formation de nanoparticules asphériques [IV. 4. 2. d)]. Le facteur de remplissage étant relativement élevé, le carré structuré génère alors une forte diffraction [Figure 4. 37 (b)].

Dans ce second cas ($F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$), on observe aussi que les intensités mesurées sont beaucoup plus faible que l'intensité initiale récoltée après la traversée du verre non structuré. Ceci est attribué à l'absorbance de ces structures, que l'on retrouve en Figure 4. 32 (b). À la longueur d'onde utilisée $\lambda = 532 nm$, l'absorption est encore suffisamment importante pour altérer les résultats de l'efficacité des ordres, puisque l'intensité normalisée comprend la diffraction de l'onde incidente ainsi que l'absorption large bande des nanoparticules.

On définit toute de même ici l'efficacité du réseau du signal, à l'ordre m , comme une grandeur comprise entre 0 et 1 et s'exprimant par la formule suivante :

$$E_m = \left| \frac{A_m}{A_i} \right|^2 \times \frac{\cos r_m}{\cos i} \quad [4. 2]$$

avec A_m/A_i l'intensité normalisée du signal diffracté à l'ordre m par rapport à l'intensité initiale récoltée après la traversée du verre non structuré, $i = 180^\circ$ l'angle d'incidence du faisceau laser et r_m l'angle de réfraction pour lequel on forme une interférence constructive à l'ordre m . Par exemple à l'ordre 1 (ou -1) et dans le cas du premier couple de paramètres ($F = 31 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 900$), l'efficacité vaut $E_1 \cong E_{-1} = 0.0036$. D'autre part, dans le cas du second couple de paramètres ($F = 102 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$), et la configuration de polarisation H (horizontale aux lignes d'écriture ou notée PP en Figure 4. 37 (b)) présentant le moins d'absorbance, les efficacités aux ordres ± 1 sont estimées à $E_1 = 0.077$ et $E_{-1} = 0.045$, sans prendre en compte la petite perte par absorption. Cette asymétrie peut correspondre à un effet de blaze partiel, c'est-à-dire que chaque motif élémentaire (ici les lignes d'écriture) n'est pas parfaitement symétrique par rapport à leur propre centre. Cela voudrait dire que l'écriture d'une deuxième ligne modifie partiellement et de façon asymétrique une première ligne structurée par laser femtoseconde, introduisant ainsi un terme de phase linéaire supplémentaire responsable de cet effet de blaze. De plus, les intensités mesurées à ces ordres sont supérieures à celle obtenue à l'ordre 0. En effet, la forme des structures colorées, observables grâce à la coupe transversale en Figure 4. 31 (b) ne représente par des fentes rectangulaires régulières.

L'utilisation de ces propriétés de transmission, réflexion et diffraction pour des longueurs d'onde plus proche de l'infrarouge, afin d'éviter les pertes par absorbance plasmon, permet d'envisager de nombreuses applications dans le cadre de la micro- et nano-optique linéaire intégrée, telle que la réalisation de micro-rélecteurs intégrés ou de micro-réseaux intégrés.

IV. 4. 3. b) Génération de second harmonique

Comme déjà discuté en section III. 4. 2. c) et II. 3, les matrices vitreuses sont des milieux amorphes dits centrosymétriques, interdisant par symétrie la génération de second harmonique. Cependant, la structuration laser femtoseconde au sein d'une matrice vitreuse dopée argent, permet d'engendrer la création d'un champ électrique permanent localisé et intense noté \vec{E}_{DC} [215, 216]. Cette séparation de charge d'espace, figée dans le matériau, peut ainsi conduire à un doublage de fréquence via la génération d'un signal EFISHG.

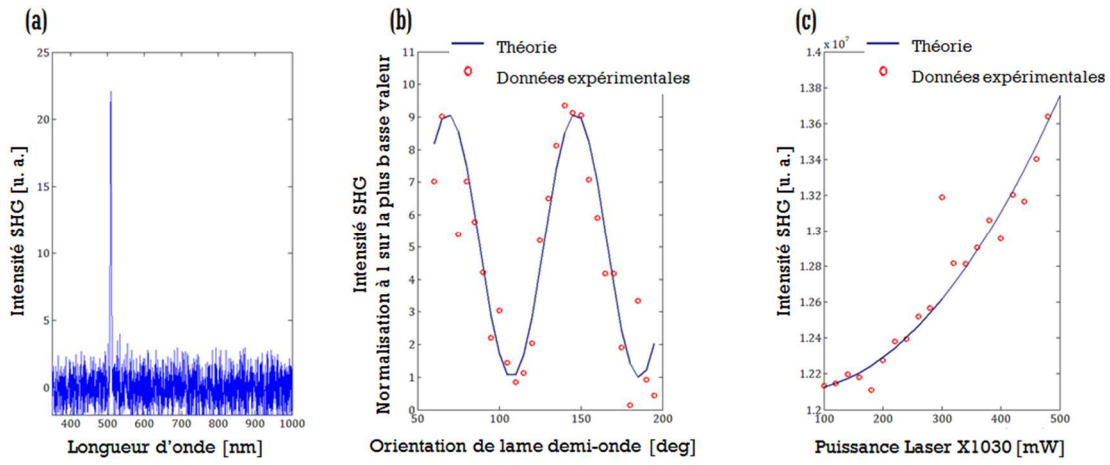


Figure 4. 38. (a) Position spectrale du signal EFISHG à $\lambda_{SHG} = 515 \text{ nm}$, pour un faisceau sonde à $\lambda_{sonde} = 1030 \text{ nm}$. (b) Évolution de l'intensité du signal SHG en fonction de l'orientation de la lame demi-onde, contrôlant celle de la polarisation linéaire du faisceau sonde et donc l'angle θ formé avec la direction du champ enterré, mettant en évidence le ratio 9 :1 caractéristique du processus EFISHG. (c) Évolution quadratique de l'intensité du signal SHG en fonction de la puissance injectée du faisceau sonde, selon un coefficient de confiance $R = 95\%$ avec l'ajustement de la théorie aux données expérimentales.

Les structurations laser possèdent ainsi une susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective, avec un tenseur polaire de rang trois associé $\chi_{eff}^{(2)} \neq 0$, issu du couplage électro-optique du champ statique enterré \vec{E}_{DC} avec la susceptibilité non linéaire d'ordre trois, caractérisé par un tenseur polaire de rang quatre, $\chi^{(3)}$ [3. 17]. La distribution spatiale de ce champ statique peut être sondée par un faisceau $I_{probe}(\omega)$ laser femtoseconde faiblement focalisé, menant à une distribution spatiale de l'émission SHG (*second harmonic generation* en anglais), décrite par l'évolution quadratique :

$$I(2\omega; x, y) \propto \left| \chi_{eff}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega; x, y) \right|^2 \cdot I_{probe}^2(\omega; x, y) \quad [4. 3]$$

À l'instar des résultats obtenus dans les matrices de phosphates de zinc [215, 216] ou gallophosphate [Chap. III. 4. 2. c)], nous avons obtenu un signal SHG sur le banc de microscopie EFISHG dans les structurations laser réalisées dans les verres LBG dopés 1 mol% Ag_2O . Afin de vérifier que le signal obtenu est bien un signal EFISHG, on réalise des manipulations particulières présentées en Figure 4. 38. Tout d'abord, la Figure 4. 38 (c) démontre l'évolution quadratique de l'intensité du signal généré en fonction de la puissance laser injectée [4. 3]. De plus, le banc EFISHG est pourvu un faisceau laser sonde de longueur d'onde $\lambda_{sonde} = 1030 \text{ nm}$. Ainsi, Le signal collecté est récupéré à $\lambda_{SHG} = 515 \text{ nm}$ [Figure 4. 38 (a)]. Enfin, G. Papon a calculé au cours de sa thèse [218], la dépendance de l'intensité du signal SHG en fonction de θ , l'angle entre la direction du champ enterré \vec{E}_{DC} et l'orientation de la polarisation linéaire du faisceau sonde $I_{probe}(\omega)$:

$$I(2\omega) \propto 9 \times |\cos \theta|^2 + 1 \times |\sin \theta|^2 \quad [4. 4]$$

Le rapport 9/1 décrit par l'équation [4. 4] est retrouvé facilement à la Figure 4. 38 (b) grâce à la manipulation de la lame demi-onde placée avant l'objectif d'injection et contrôlant la polarisation incidente du faisceau sonde.

IV. 4. 3. c) Imagerie EFISHG et dissolution des nanoparticules

Sur le banc d'observation du signal EFISHG, en plus du faisceau pompe à $\lambda_{sonde} = 1030 \text{ nm}$, un faisceau à $\lambda_{CW} = 400 \text{ nm}$ est injecté afin de visualiser les microstructures. Cette longueur d'onde, proche de la résonance plasmon des nanoparticules, permet d'exciter les espèces fluorescentes initialement contenues dans la matrice vitreuse, c'est-à-dire principalement les Ag_β .

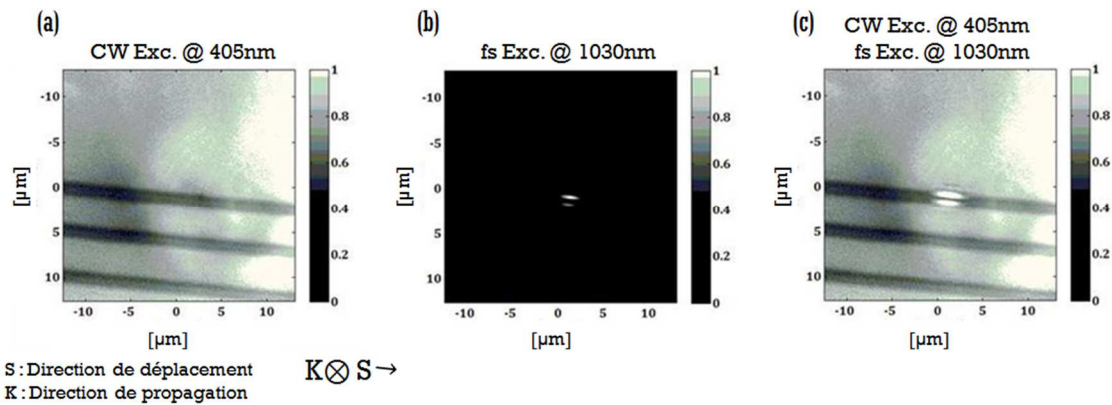


Figure 4. 39. (a) Image de fluorescence en transmission, pour une excitation à $\lambda = 405 \text{ nm}$, du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O après irradiation laser femtoseconde, montrant la fluorescence intrinsèque du verre et l'absorption partielle induite par les lignes inscrites par laser. (b) Image de la répartition spatiale du signal de génération de second harmonique EFISHG, à partir de la focalisation d'un faisceau sonde laser femtoseconde à $\lambda = 1030 \text{ nm}$. (c) Image corrélative des deux illuminations montrant la répartition spatiale du signal EFISHG en fonction de la structuration laser dans des verres LBG dopées argent.

De plus, le faisceau laser sonde [partie II. 3] à $\lambda_{sonde} = 1030 \text{ nm}$ de forme gaussienne est focalisé sur une ligne structurée par le laser femtoseconde dans le verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O . Les images en Figure 4. 39 montrent la

corrélation entre l'émission de la fluorescence, c'est-à-dire ici la formation de nanoparticules et d'ions réduits sur les lignes noires, et le signal de génération de second harmonique EFISHG. La courbe verte en Figure 4. 41 représente la coupe transversale de l'intensité du signal EFISHG selon l'axe perpendiculaire au sens de déplacement du laser lors de l'écriture des nanoparticules. Ce profil brut du signal EFISHG est en réalité modulée par le profil gaussien au carré du faisceau sonde $I^2_{sonde}(\omega)$.

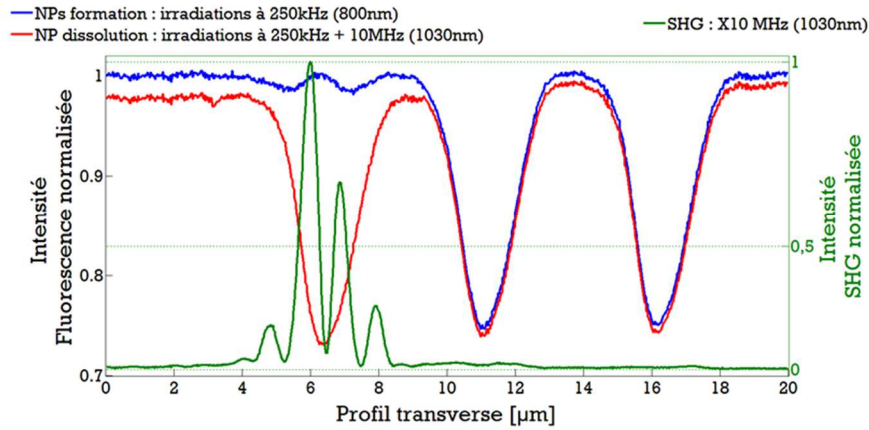


Figure 4. 40. Coupe transversale du signal de génération de second harmonique localisé sur une structuration laser en volume du verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O (ligne verte, axe perpendiculaire à l'axe de déplacement laser sur la Figure 4. 39). Profil transverse de la fluorescence sur les structurations laser (ligne bleue). Profil transverse de la fluorescence après une longue irradiance avec le faisceau sonde de très fort taux de répétition (10 MHz), révélant la dissolution induite des nanoparticules et la restauration de la fluorescence initiale du verre (ligne rouge).

Notons que le profil spatial du signal EFISHG généré dans la matrice de borogermanate est extrêmement similaire aux profils EFISHG obtenus dans les études précédentes des verres de phosphates de zinc [215, 216] et des verres de gallophosphates [Chap. III. 4. 2. c)]. Ceci renforce l'hypothèse posée au chapitre 0, suggérant que le processus lié au phénomène de génération de second harmonique résulte des mouvements de charges libres issues des ions argent lors de l'écriture laser. Sur une telle interprétation, la création d'un champ enterré statique et intense s'affranchit donc en partie de l'influence de la matrice vitreuse, bien que sa stabilisation pérenne doive a priori être dépendante de la matrice vitreuse considérée.

En toute rigueur, l'intensité du signal EFISHG récolté par la caméra [Figure 4. 40] doit être corrigée par le profil gaussien au carré $I^2_{probe}(\omega)$ [Figure 3. 31 (a)] afin d'évaluer le profil $|\chi_{eff}^{(2)}|^2$ et le potentiel électrique associé V_{DC} tel que réalisé en partie III. 4. 2. c) pour les GPN-Ag. Cependant, le profil de champ obtenu dans la matrice de borogermanate sera extrêmement similaire au profil obtenu dans les PZn-Ag et GPN-Ag.

Au-delà de l'imagerie de fluorescence en Figure 4. 40, une étude de micro-fluorescence a été réalisée. Ainsi, les courbes bleues et rouges en Figure 4. 41 fournissent le profil d'intensité du signal de fluorescence du verre, pour une excitation à 405 nm, respectivement avant et après l'acquisition du signal EFISHG, c'est-à-dire avant et après redissolution des nanoparticules préalablement inscrites par irradiation laser femtoseconde. Ces courbes représentent la coupe transversale des structures laser selon l'axe perpendiculaire au sens de déplacement du laser dû à l'écriture des nanoparticules. Au niveau des structurations laser, la fluorescence reste de même profil, mais elle

est atténuée d'une valeur de 100% (zone vierge) à ~75% (ligne structurée) par l'absorption associée à la large bande d'absorption liée à la résonance plasmon de surface des nanoparticules inscrites. L'acquisition du signal EFISHG modifie la mesure de cette fluorescence au niveau des lignes structurées, d'une valeur de ~75% (ligne structurée à ~80% (ligne structurée sondée par laser femtoseconde pour la mesure EFISHG), recouvrant ainsi partiellement l'intensité initiale de la fluorescence du verre non modifié. Il n'est pas possible à ce stade de savoir si le recouvrement de l'intensité de fluorescence est plus élevé que celui estimé ci-dessus, car cette mesure de micro-fluorescence n'a pas peut-être pas la résolution spatiale suffisante pour ne pas intégrer en partie le comportement des lignes structurées non post-irradiées par laser femtoseconde pour la mesure du signal EFISHG. De façon qualitative, nous observons toutefois une nette dissolution des nanoparticules par illumination laser femtoseconde post-structuration et une restauration partielle de la fluorescence initiale.

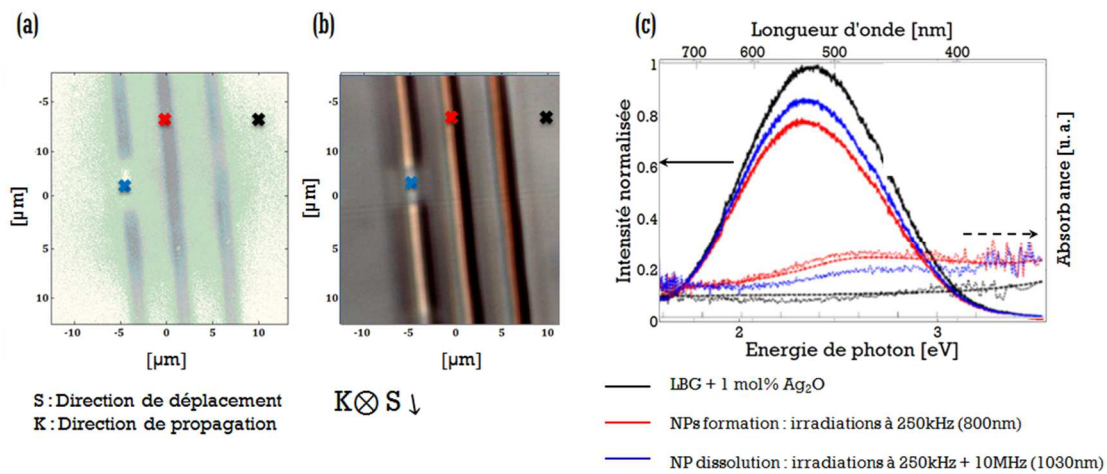


Figure 4. 41. Imagerie en champ large du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O après irradiation laser femtoseconde. (a, b) Imageries en fluorescence (excitation à 405 nm), et en transmission en lumière blanche, respectivement. Cette imagerie est effectuée sur une zone d'échantillon contenant du verre vierge (croix noire), du verre structuré (croix rouge) et du verre structuré soumis à une illumination laser femtoseconde pour l'étude du signal EFISHG (croix bleue). (c) Spectres d'émission de fluorescence (excitation à 405 nm) des trois différentes zones du verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O , c'est-à-dire vierge, structuré et structuré puis illuminé par laser femtoseconde. Les courbes en pointillés représentent les spectres des absorbances mesurées sur le micro-spectromètre confocal, grâce à la mesure de transmission d'une lumière blanche. Ces courbes sont réajustées et comparées aux absorbances générées pour le verre non structuré (courbes noires) et pour le verre structuré pour un couple de paramètres autorisant la formation d'une large bande d'absorption (courbes rouges).

En effet, la génération de second harmonique nécessite la focalisation du faisceau laser sonde femtoseconde à $\lambda_{sonde} = 1030\text{nm}$, de à taux de répétition élevé 40 MHz, sur une structuration contenant des espèces réduites et des nanoparticules. Après cette seconde irradiation, les structures ont donc absorbé une partie du rayonnement laser focalisé, ce qui génère la dissolution des nanoparticules à l'instar des études que l'on retrouve dans la littérature [165, 166, 167]. D'une part la coloration locale du verre disparaît, tel qu'observé en Figure 4. 41 (b). De plus, la fluorescence réapparaît localement, tel qu'observé en Figure 4. 41 (b). L'onde excitatrice à $\lambda = 405\text{nm}$, n'est plus absorbée par la large bande de résonance plasmon des nanoparticules, puisque celles-ci sont détruites.

Ceci s'accompagne donc nécessairement du relargage d'éléments argent dans la matrice vitreuse, et donc la reformation d'ions et agrégats visiblement excitables à cette longueur d'onde.

La dissolution de ces nanoparticules est communément attribuée à des phénomènes thermiques. En effet, comme pour le recuit ou le processus de *poling*, le mécanisme repose sur l'instabilité des défauts créés au sein du réseau vitreux. Les électrons alors disponibles servent à la recombinaison de ces défauts. Afin de respecter l'équilibre d'oxydoréduction, les nanoparticules se comportent alors comme des réservoirs d'électrons, ce qui conduit les atomes d'argent à s'oxyder et les nanoparticules à se dissoudre.

Les courbes pleines en Figure 4. 41 (c) représentent les spectres de fluorescence ($\lambda_x = 405 \text{ nm}$) normalisés par rapport au verre non modifié (croix noire et courbes noires) pour les différentes zones pointées sur les Figure 4. 41 (a) et (b). Le micro-fluoromètre confocal (Horiba Jobin-Yvon, LabRAM HR800) permet de récolter par épiréflexion ces signaux de luminescence, tel que déjà introduit en partie IV. 4. 2. c). Contrairement au cas précédent, aucune mise en forme de l'échantillon n'a été faite sur ces structures, la récolte de signal de fluorescence est donc réalisée selon l'axe de propagation du faisceau laser de structuration et se trouve donc beaucoup moins résolue spatialement et donc spectralement.

Contrairement à la structuration de fluorescence des verres de phosphates de zinc [215, 216] et des verres de gallophosphates [Chap. III. 4. 2. c)], le verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O présente une fluorescence intrinsèque excitable à 405 nm. La structuration laser induit alors une atténuation de cette fluorescence, se traduisant par une ligne unique, principalement localisée au centre du faisceau laser. Les structurations des verres de phosphate de zinc et de gallophosphate avaient quant à eux introduit une distribution de fluorescence correspondant à une double ligne de part et d'autre du centre du faisceau laser. D'un point de vue prospectif au niveau des matériaux, nos travaux montrent que la matrice vitreuse LBG se comporte très différemment par rapport à l'insertion des ions argent, avec un équilibre d'oxydoréduction naturellement déplacé vers la formation d'agrégats d'argent, par rapport à ce qui est observé dans les phosphates de zinc et les gallophosphates (dans lesquelles (i) les ions argent Ag^+ sont bien dispersés dans leur état monoatomique, (ii) il n'y a pas d'agrégats d'argent avant irradiation laser, et (iii) les précipitations de nanoparticules métalliques ne se produisent pas de façon spontanée par traitement thermique tandis qu'elles peuvent condenser par traitement thermique après une irradiation laser). Ce déplacement des équilibres oxydoréduction font que le LBG contient spontanément des agrégats d'argent fluorescents, et que les nanoparticules peuvent apparaître directement par irradiation laser, sans traitement thermique successif de développement des zones irradiées. Cette différence de comportement de la matrice vitreuse est à mettre en relation avec le positionnement du potentiel redox de cette matrice par rapport aux potentiels redox des différentes espèces à l'argent.

IV. 4. 4) Précipitations de nanoparticules dans les GGN

Rappelons, tout d'abord, que plusieurs traitements thermiques, selon différents temps de recuit et températures, ont été réalisés sur la matrice GGN dopée 2 mol% Ag_2O . Ces traitements n'ont généré aucune bande d'absorbance de résonance plasmon caractéristique de la formation des nanoparticules métalliques argent.

Néanmoins, à l'instar des résultats obtenus sur les matrices LBG, l'irradiation laser femtoseconde en volume des échantillons GGN dopé argent a autorisé la génération directe de nanoparticules métalliques en grande quantité sans même appliquer de traitement thermique successif. Malheureusement, contrairement à la matrice précédente, le manque d'information, concernant la fluorescence des structures par exemple, n'autorise pas la compréhension exacte du milieu structuré. Cette partie présente l'imagerie et la caractérisation spectrale de ces nanoparticules. Une brève analyse selon le modèle de Maxwell-Garnett a permis une interprétation succincte de nos résultats.

IV. 4. 4. a) Imagerie et caractérisation spectrale

Le premier diagnostic disponible pour la caractérisation des nanoparticules est, encore une fois, la coloration du verre. La photographie en Figure 4. 42 (a) expose, en partie, les irradiations laser selon la configuration (F , N_{eff} , z) introduite à la partie IV. 3. 2), dont les colonnes correspondent à des irradiations à fluence F fixe, et les lignes aux nombres effectifs N_{eff} d'impulsions injectées. Ce panel de paramètres permet d'obtenir une première observation rapide des structures formées allant de la modification simple et unique de l'indice de réfraction du milieu, à la fracturation locale de la matrice vitreuse. À partir de cette cartographie, le choix de couples de paramètres est donc fait afin de réaliser de larges plans de structuration en volume de l'échantillon²⁴. Ceux-ci permettront l'obtention des spectres de spectrophotométrie UV-Visible exploitables. La fluence F définit de façon prépondérante les différents régimes de structuration. Toutefois, à fluence constante, l'utilisation de deux paramètres N_{eff} très différents, c'est-à-dire selon un facteur au moins 10, peut aussi induire des variations.

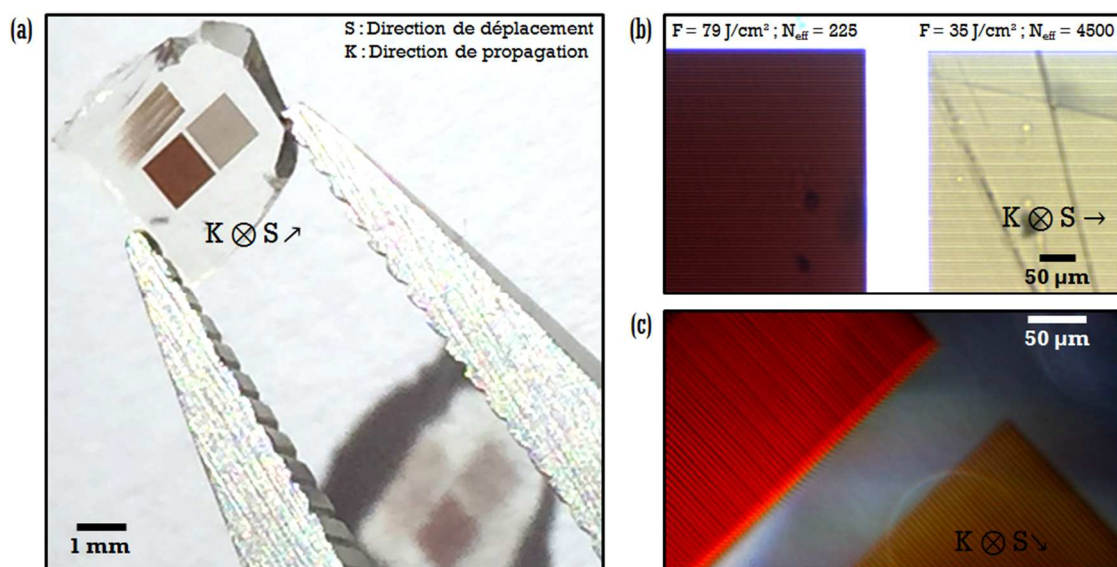


Figure 4. 42. Échantillons de verre GGN dopé 2 mol% Ag₂O après structuration laser : cartographies selon la configuration (F , N_{eff} , z) et irradiation en configuration carrée de 1mm² avec les paramètres : $F = 35 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 4500$ (carré argenté) et $F = 79 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 225$ (carré rouge foncé). (a) Photographie de l'échantillon. (b) Microscopie en transmission en champ clair et (c) Microscopie de transmission en champ sombre.

²⁴ L'optimisation étant obtenu pour une profondeur d'environ $z = 100 \mu\text{m}$, représentant le déplacement des platines micrométriques par rapport à la surface de l'échantillon.

Ainsi, les photographies en Figure 4. 42 (a) et Figure 4. 43 (b) illustrent de larges plans (respectivement carrés et rectangulaires) formés en volume de la matrice GGN dopée 2 mol% Ag₂O et contenant des séries de lignes séparées de $d = 10 \mu m$. Contrairement à la coloration jaune vif apportée par la structuration laser femtoseconde des verres LBG dopés 1 mol% Ag₂O, les figures illustrent pour GGN une couleur de structuration plutôt grise, dans le cas des fluences les plus faibles ou des grands nombres d'impulsions laser injectées, et une couleur de structuration qui tend préférentiellement vers le rouge sombre, dans le cas des fluences le plus grandes associées à de bas nombres d'impulsion N_{eff} .

- o Microscopie en transmission

En Figure 4. 42 (a), les deux patrons d'irradiation correspondent à une série d'une centaine de lignes. Le carré argenté a été fabriqué avec les paramètres $F = 35 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 4500$ et le carré rouge sombre a été écrit pour les paramètres $F = 79 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 225$. En microscope à transmission en champ clair [Figure 4. 42 (b)], le carré rouge foncé présente une structuration très compacte, alors que le second carré montre des lignes plus espacées et une couleur quasiment jaunâtre, permettant de déduire la génération de nanoparticules. D'autre part, comme la matrice vitreuse contenait certains défauts de surface, le bruit de fond est très important en microscope à transmission en champ sombre [Figure 4. 42 (c)]. Malgré cela, cette microscopie en transmission en champ sombre illustre que les deux carrés présentent les colorations rouge et jaune, respectivement très intenses.

- o Spectrophotométrie UV-Visible

En Figure 4. 43 (a), les irradiations correspondent à des séries d'une cinquantaine de lignes. Ces structurations sont corrélées aux spectres équivalents en Figure 4. 43 (b), obtenus par spectrophotométrie UV-Visible en transmission avec l'aide d'un cache selon le schéma Figure 4. 25. Les structurations paraissent beaucoup plus transparentes puisque l'on utilise ici des fluences plus faibles. On notera en premier lieu que la gamme de fluence utilisée est beaucoup plus petite que celle nécessaire à la structuration laser des verres LBG dopés en sel d'argent, et que ces fluences permettent d'obtenir des absorbances beaucoup plus importantes.

De plus, ces spectres ont été obtenus en fonction de la polarisation linéaire de la lumière incidente, orientée sous différents angles par rapport aux lignes structurées. Les courbes en Figure 4. 43 (b) ne dévoilent aucune modification spectrale en fonction de cette polarisation, hormis un léger décalage dû probablement à l'effet réseau du motif d'irradiation (non montré en Figure 4. 43 (b)).

Les carrés argentés ont été fabriqués avec la même fluence $F = 7 J.cm^{-2}$ et à nombre variable d'impulsions. On retrouve ici le même régime de structuration dans ces trois cas. À nombre d'impulsions fixe $N_{eff} = 450$, la coloration peut largement être modifiée en fonction des fluences, et cela au niveau de la coloration, mais aussi de l'absorption spectrale des structures.

Le carré rouge sombre (en bas de l'image en Figure 4. 43 (a)) structuré par le couple de paramètres $F = 28 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$, présente une bande d'absorption de types résonance plasmon de surface des nanoparticules métalliques [Figure 4. 43 (b), courbe rouge], alors que les autres structures génèrent des absorbances moins définies représentant plus une sorte de palier. L'absorbance de ce palier augmente avec la

fluence de structuration. Un tel comportement non trivial, de type palier, n'est pas compris à ce jour, puisqu'il diffère totalement de ce qui a peut-être déjà observé dans nos verres de phosphate de zinc, de gallophosphate ou de borogermanate dopés argent. Ceci nécessitera de répéter de telles mesures, sur éventuellement une surface plus importante afin de s'affranchir de la méthode de mesure de spectrophotométrie avec un cache [Figure 4. 25].

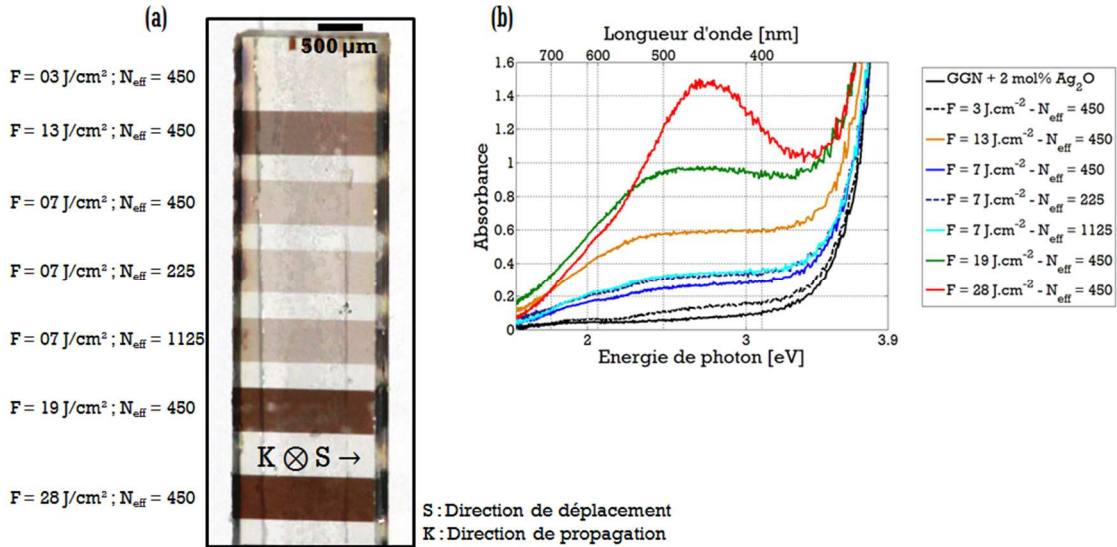


Figure 4. 43. Images d'échantillons de verre GGN dopé 2 mol% Ag_2O après structuration laser. (a) Rectangles de 1 mm sur 500 μm avec les couples de paramètres laser (F , N_{eff}) indiqués à la gauche de l'image. (b) Spectres d'absorbance des zones irradiées par laser femtoseconde dans le verre GGN dopé 2 mol% d' Ag_2O , selon les mêmes couples de paramètres (F , N_{eff}).

L'échantillon de verre GGN structuré a ensuite été découpé et poli sur la tranche afin d'obtenir l'épaisseur de chacune des structures dz . Ainsi, les résultats d'absorbance des différentes zones, fabriquées dans un même échantillon GGN dopé 1 mol% Ag_2O d'épaisseur $L \gg dz$, permettent d'obtenir facilement les coefficients d'absorption linéaire [Figure 4. 44]. En effet, la structuration qui ne montre qu'une modulation d'indice ($F = 3 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 450$) ne présente qu'une faible augmentation de l'absorption comparée à l'absorption de la matrice GGN non irradiée. Ainsi, comme pour le traitement des données en partie IV. 4. 2. b), on utilise le spectre en noir [Figure 4. 32 (b), GGN dopé 1 mol% Ag_2O non irradié] comme référence dans l'équation de α_{NP} [4. 1]. Ce traitement numérique permet de corrélérer l'amplitude des pics aux facteurs de remplissage et de s'affranchir de la contribution de l'absorption intrinsèque du verre aux courtes longueurs d'onde.

Les valeurs des coefficients d'absorption linéaire dans cette matrice vitreuse de germano-gallate, sont jusqu'à deux fois plus élevées que celles des α_{NP} associés à la structuration laser des borogermanates pour des fluences trois fois plus faibles. De plus, comparés aux spectres d'absorbance [Figure 4. 43 (b)], les coefficients d'absorption linéaire [Figure 4. 44] dévoilent des pics de résonance plasmon légèrement mieux défini. Ces bandes de résonance sont extrêmement larges, ce qui traduit entre autres des structures métalliques individuelles encore plus petites que celles générées dans les LBG dopés 1 mol% Ag_2O . L'augmentation de la fluence laser permet d'augmenter le taux de réduction des éléments d'argent, et donc le facteur de remplissage des zones structurées. La structuration par la

fluence à $F = 28 \text{ J.cm}^{-2}$, quant à elle, permet d'induire au point focal une augmentation de température suffisante pour engendrer une meilleure croissance des nanoparticules.

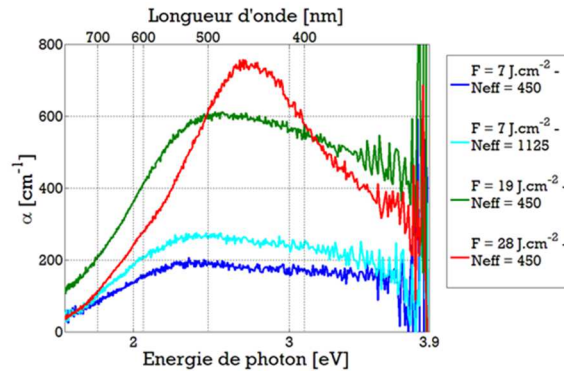


Figure 4. 44. Coefficients d'absorption linéaires des zones irradiées par laser femtoseconde dans le verre GGN dopé 2 mol% d'Ag₂O, selon le couple de paramètres (F , N_{eff}).

IV. 4. 4. b) Modélisation et discussions

Les valeurs des coefficients d'absorption linéaire étant très élevées ici, on suppose que l'on est dans une configuration de milieu, tel que le facteur de remplissage est supérieur à 1 %. Afin de modéliser α_{NP} , on utilise donc la constante diélectrique du milieu effectif ϵ_{eff} décrit par la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités. La Figure 4. 45 présente uniquement le cas du couple de paramètres $F = 28 \text{ J.cm}^{-2}$, $N_{eff} = 450$, pour lequel une bande plasmon est visible sur les spectres d'absorption et de coefficient d'absorption linéaire précédents.

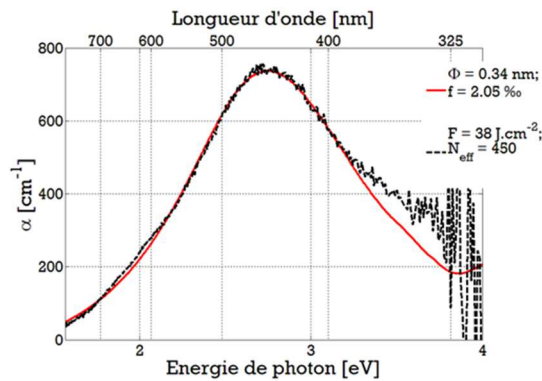


Figure 4. 45. Coefficient d'absorption linéaire de la structuration laser en volume du verre GGN dopé 2 mol% d'Ag₂O. La courbe noire en pointillée représente la valeur expérimentale et la courbe rouge est la réponse optique de l'ensemble composite, modélisée à partir de nanoparticules monodisperses de rayon ϕ contenues dans un verre ϵ_g , selon un facteur de remplissage f , dans le cadre de la théorie de Maxwell-Garnett pour de fortes densités.

Comme dans le cas des LBG, en jouant sur deux variables, c'est-à-dire le rayon moyen des nanoparticules ϕ et le facteur de remplissage f , la modélisation permet de trouver une très bonne équivalence avec le résultat expérimental. Ces facteurs sont listés en Table 4. 10, illustrant une taille et un nombre d'éléments argent impliqués se situant plus sur des échelles moléculaires, plutôt que celles normalement associées aux nanoparticules et donc à

une phase condensée métallique. Il faut donc ici modérer la pertinence de la modélisation et des commentaires qui en découlent, puisque l'on se trouve dans une zone limite de l'application du modèle basé sur la théorie de Maxwell-Garnett.

Le facteur de remplissage obtenu par modélisation est effectivement supérieur à 1 ‰. Toutefois, il faut être prudent ici sur ces valeurs. En effet, on a déjà vu en Figure 4. 35 (c), qu'au-delà d'un certain pourcentage de remplissage, la réflexion du milieu structuré n'est plus équivalente à celle du matériau vierge de toute structure. Il naît ainsi une interface verre/milieu structurée dont la réflexion, qui est facilement calculable, peut atteindre des valeurs très importantes. Les applications de type optique intégrée qui en découlent (micro-rélecteurs et micro-réseaux) sont très prometteuses. Cependant, dans notre cas, cela est une cause de l'augmentation de l'absorbance mesurée par spectrophotométrie UV-Visible. Dans ce cas, bien que toujours plus grand que dans les verres LBG structurés ($f \sim 0.4$ ‰), le facteur de remplissage risque d'être surestimé pour ce verre GGN

98 mol% [GGN] + 2 mol% Ag ₂ O	f	\varnothing [nm]	N_{Ag}
$F = 38 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$	2.05 ‰	0.34	10

Table 4. 10. Résultats des estimations obtenues sur le rayon moyen et le taux de remplissage des nanoparticules formées par irradiation laser dans le verre GGN dopé à 2 mol% Ag₂O, selon le couple de paramètres ($F = 28 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$), et estimation du nombre d'atomes dans une nanoparticule cristalline correspondante, supposée monométallique.

Notons que le décalage dans le rouge des courbes non modélisées en Figure 4. 44, peut bien être dû aux réflexions aux interfaces {verre vierge – milieu effectif} puisque que celles-ci [Figure 4. 35 (d), courbes bleue et rouge], dépendent de la longueur d'onde et possèdent un maximum légèrement déplacé par rapport à la résonance plasmon.

98 mol% [GGN] + 2 mol% Ag ₂ O	ρ_{NP} [μm^{-3}]	ρ_{Ag}^{NP} [cm^{-3}]	ρ_{Ag}^{verre} [cm^{-3}]	Rapport de Conversion
$F = 38 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$	1.24×10^7	1.2×10^{20}	2.3×10^{20}	52 %

Table 4. 11. Résultats des approximations de la densité de nanoparticules et de la densité d'atomes d'argent formant des nanoparticules dans le verre GGN dopé 2 mol% d'Ag₂O, après irradiation laser femtoseconde selon le couple de paramètres ($F = 28 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 450$). Approximation du rapport de conversion des éléments d'argent de la matrice vitreuse en atomes formant les nanoparticules métalliques, supposées cristallines.

Par ailleurs, la modélisation permet d'obtenir un rayon moyen encore plus faible que dans les LBG. Comme dans le cas des matrices vitreuses LBG, des tentatives d'imagerie des structures dans les GGN, au microscope électronique à balayage n'ont pas permis d'observer directement ces nanoparticules, ce qui est en accord avec leur faible taille. À partir de \varnothing , on approxime le nombre d'éléments d'argent N_{Ag} contenus dans une nanoparticule en utilisant l'équation [4. 27], valable pour une nanoparticule de type cristalline dite cuboctaédrique tronqué [Figure 4. 15 (b)].

Ainsi, l'estimation de N_{Ag} est sûrement surestimée puisqu'une structure non cristalline tend à être moins compacte. Toutefois, en reprenant les équations de la partie **IV. 4. 1. a)**, on exprime en Table **4. 11** la densité volumique de nanoparticules ρ_{NP} , la densité volumique d'atomes d'argent formant les nanoparticules supposées malheureusement cristallines ρ_{Ag}^{NP} et le rapport de conversion des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argents présent initialement dans le verre GGN dopé argent ρ_{Ag}^{verre} . Ce rapport de conversion calculé est tout d'abord certainement surévalué, puisque l'on peut estimer la variation de la densité volumique entre une nanoparticule métallique et non métallique de l'ordre de % jusqu'environ 20%. Ce rapport de conversion des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argents présent initialement dans le GGN dopé argent, reste cependant extrêmement grand puisqu'il approche localement la moitié des ions argent initialement présents dans le verre vierge. Ainsi, une grande partie d'ions présents au sein de la matrice participe activement à la structuration laser, et cela à partir de fluences laser très faibles.

Comme présenté à la partie **IV. 4. 3. a)**, dans l'exemple de la réalisation de micro-rélecteurs, l'optimisation de ces structures passe par la maximalisation du taux de remplissage. En effet, plus ce facteur f est élevé et plus le pourcentage de réflexion dû à l'interface entre le verre vierge et le verre structuré à des chances d'atteindre l'ordre du % [Figure **4. 35 (d)**]. Cependant ce taux de remplissage est limité par le dopage en argent pouvant être inclus à la matrice vitreuse à l'étude, le rapport de conversion maximal des éléments d'argent participant à la formation des nanoparticules sur le total des éléments d'argents et enfin la technique de fabrication des nanoparticules d'argent. De plus, l'élargissement du pic de résonance en réflexion, et donc la taille et encore une fois la technique de fabrication des nanoparticules, doit être pris en compte en fonction des applications considérées. En particulier dans le cas de structures destinées à des applications dans le domaine de l'infrarouge, la diminution de taille des nanoparticules induit un élargissement de la bande de résonance et donc une réflexion aux plus basses énergies différente de zéro. Ainsi, ces derniers résultats et commentaires, rendent les germano-gallates extrêmement attirants à l'étude de la métallisation 3D des matrices vitreuses photosensibles par irradiation laser femtoseconde focalisée en volume, eu vue des nombreuses applications d'optique et de photonique intégrée.

IV. 5. Perspectives

Depuis plus d'une quinzaine d'années, la recherche dans le domaine de l'interaction laser/matière s'est développée en matière de fabrication de micro- et nano-objets purement métalliques en trois dimensions.

Notamment, Wu *et al.* [219] ont démontré l'obtention de structures métalliques d'argent à l'intérieur d'une matrice poreuse sol-gel [Figure **4. 46 (a)**] contenant au sein des pores interconnectés, du nitrate d'argent en solution aqueuse. Leur procédé de fabrication se déroule en plusieurs étapes. On retrouve ici la formation d'une image latente par irradiation laser femtoseconde en volume de l'échantillon, par photoréduction des ions argent, suivie du développement de l'image par croissance des nanoparticules, par procédés thermique et/ou chimique. Notons cependant que ces structures sont composées de nanoparticules discrètes, de diamètre de l'ordre de 50 μm , malheureusement non interconnectées sur la longueur totale de la microstructure. D'autres groupes de recherche, tels que Perry *et al.* [220] et Tanaka *et al.* [221], ont réussi à fabriquer des structures métalliques 2D et 3D

connectées dans des matrices de polymères ou à partir de simples solutions aqueuses très concentrées en sel d'argent.

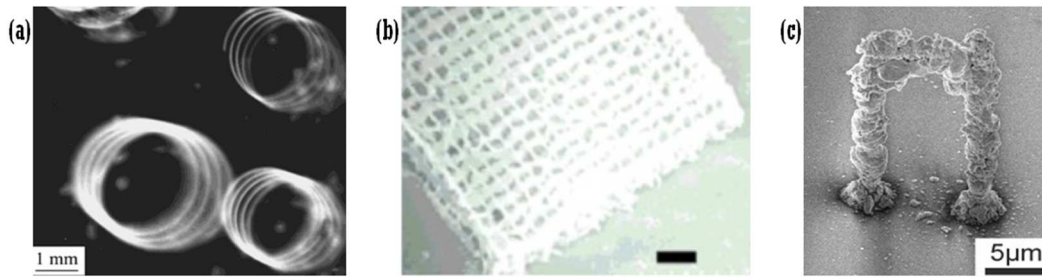


Figure 4. 46. (a) Structurations 3D en spirale fabriquée par absorption à deux photons ($\tau = 1 \text{ kHz}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 120 fs , $E = 60 \text{ }\mu\text{J}$) au sein d'une matrice sol-gel dopée argent [219]. (b) Image SEM d'une structuration 3D en quadrillage fabriquée et ensuite extraite d'une matrice de polymère [220] (barre d'échelle : $10 \text{ }\mu\text{m}$). (c) Image SEM d'une structuration 3D fabriquée par photo-thermie à partir d'une solution aqueuse très concentrée en sel d'argent [221].

Dans le cas des matrices de polymères, les nanoparticules sont pré-introduites dans le matériau et l'interaction laser/matière permet de faire croître et fusionner les particules [Figure 4. 46 (b)]. La dissolution de la matrice polymère permet ensuite d'extraire la structure formée, dont la mesure de la résistivité a été estimée à $\rho_{EXP} = 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (contre une résistivité de l'argent massif évalué à $\rho_{ag} = 16 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$) sans prendre en compte la contribution de l'impédance de contact. Dans le cas des simples solutions aqueuses, les nanoparticules se forment spontanément par absorption à deux photons au point de focalisation laser, puis celles-ci fusionnent avec le déplacement du faisceau [Figure 4. 46 (c)]. Cependant, la diffusion thermique étant très importante dans ce milieu liquide, la géométrie de la structure n'est pas très bien contrôlée. La mesure de la résistivité dans ce cas est pourtant plus faible, et donc meilleure, avec une approximation à $\rho_{EXP} = 5.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Ces quelques résultats, et bien d'autres [222, 223, 224], sont extrêmement prometteurs quant aux applications en optique (notamment pour la synthèse laser directe de métamatériaux) et en microélectronique intégrée dans le substrat vitreux. Cependant, aucune fabrication et/ou mesure de résistivité de microstructures, contenant des nanoparticules interconnectées ou nanofils au sein d'une matrice vitreuse, n'a encore été reportée dans la littérature, ce qui constitue toujours un réel challenge expérimental.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai alloué une partie de ma recherche à l'élaboration de nouvelles méthodes permettant d'obtenir des micro- et/ou nano-objets purement métalliques en trois dimensions au sein d'une matrice vitreuse d'oxydes, et cela à partir des conclusions et discussions reportées dans la partie précédente IV. 4. De ce fait, cette dernière partie présente les résultats préliminaires obtenus dans les verres de borogermanate et gallophosphate dopés en sel d'argent.

IV. 5. 1) Précipitation laser de particules métalliques avec chauffage thermique externe

Des expérimentations d'irradiation laser femtoseconde ont été effectuées sur la matrice vitreuse LBG dopée 1 mol% Ag_2O , sur le même banc de structuration présenté précédemment [Chap. IV. 3. 2]) pourvu en plus d'un système de

porte-échantillon chauffant, atteignant une température maximale d'environ 500°C. Des irradiations laser ont été réalisées en mode statique, en variant l'énergie des impulsions injectées, le temps de structuration. D'une part, le chauffage de l'échantillon a permis la relaxation des contraintes appliquées lors d'une irradiation de forte fluence et pour un nombre important d'impulsions injectées, évitant ainsi l'apparition de fissures malgré l'utilisation d'une très forte dose laser, que le verre ne supporte pas à température initiale ambiante. D'autre part, le chauffage proche de la température de transition vitreuse autorise la diminution de la viscosité du verre²⁵ avec l'augmentation de la température du porte-échantillon.

IV. 5. 1. a) Imageries optiques et électroniques

La Figure 4. 47 illustre une corrélation d'images en transmission réalisées, pendant et après structuration par d'impulsions laser femtosecondes de fluence $F \cong 80 J.cm^{-2}$. La géométrie des structures se trouve beaucoup moins contrôlée que dans le cas d'une structuration sans chauffage thermique de l'échantillon [Figure 4. 21]. Le verre étant chauffé à de fortes températures, la diffusion thermique est moins contenue, obtenant effectivement de très larges spots.

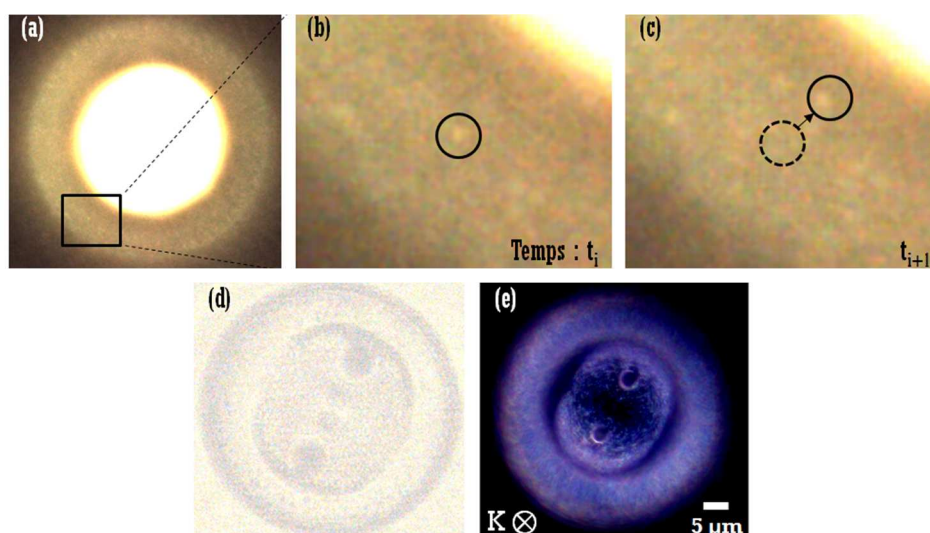


Figure 4. 47. Microscopies d'un verre LBG dopé 1 mol% Ag₂O avec chauffage thermique externe. (a, b et c) Image capturée lors d'une irradiation laser femtoseconde statique selon le couple de paramètres laser ($F \cong 80 J.cm^{-2}$, $N \approx 10^6$). Les images agrandies (b, c), prises à deux temps successifs notés t_i et t_{i+1} , respectivement, montrent le déplacement de points lumineux vers le centre du point focal. (d, e) Imageries en transmission de la structure formée post-irradiation en champ clair et champ sombre, respectivement.

Le système d'imagerie en transmission installé sur le banc de structuration autorise la visualisation et l'acquisition d'images lors de l'irradiation laser [Figure 4. 47 (a)]. Le nombre d'impulsion injecté est ici très grand et correspond à un temps de structuration statique de plusieurs secondes. Le but est d'initier la croissance des nanoparticules, a priori bloquée lors d'une irradiation laser à température ambiante et pour un faible nombre d'impulsions laser. Les

²⁵ Les données numériques de la viscosité du verre en fonction de la température n'ont pas été faites dans cette matrice vitreuse en particulier. Cependant on se rapporte à la caractéristique présentée en section I. 2. 2. a) qui présente de façon générale la diminution de $\log(\eta)$ en fonction de la température dans un verre.

agrandissements d'images en Figure 4. 47 (b) et Figure 4. 47 (c) sont prises pour deux temps d'irradiation successifs notés arbitrairement t_i et t_{i+1} . Autour du plasma illustré par le large spot au centre de la structure, on observe l'apparition et la diffusion de petits points lumineux, se déplaçant de l'extrémité de la structure vers le centre le plasma. Ces points sont des amas métalliques d'argent (démontrée par analyse EDAX en partie IV. 5. 1. b)) qui se déplacent selon un gradient de température. En effet, la viscosité atteinte par chauffage de l'échantillon n'est pas suffisamment faible pour induire la diffusion de particules métalliques, cependant l'accroissement de la température générée par l'absorption d'impulsions laser femtoseconde, associée à une diminution locale de la viscosité, autorise ce déplacement vers le centre du point focal.

L'image en transmission en Figure 4. 47 (d) présente le large spot structuré dû à la très forte accumulation de chaleur générée et à la diffusion thermique étant très importantes dans le verre chauffé. La structure possède deux points de l'ordre de quelques micromètres. Cette géométrie est vraisemblablement liée à la polarisation du faisceau de structuration laser et apparaît pour une énergie par impulsion de l'ordre du micro-joule. Ceci n'a pas été pleinement investigué lors des travaux de recherche, mais constitue une première observation.

En microscopie de transmission en champ sombre [Figure 4. 47 (e)], les points sombres contenus dans la structure apparaissent intensément et de coloration très bleutée, ce qui suggère que nos particules sont plus grosses que les particules directement fabriquées par simple irradiation laser ou simple traitement thermique.

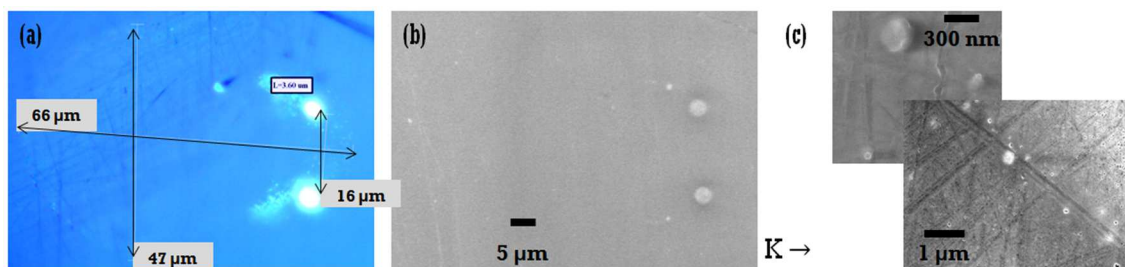


Figure 4. 48. Microscopies d'une coupe transverse d'une structure laser dans un verre LBG dopé 1 mol% Ag_2O obtenue avec chauffage thermique externe selon une écriture statique et le couple de paramètres laser ($F = 79 J.cm^{-2}, N \approx 10^6$). (a) Image de réflexion en champ clair. (b, c) Images de microscopie électronique à balayage.

Après observation de l'échantillon en microscopies en transmission, la microstructure est découpée en deux et la surface est polie. Cette demi-structure est alors regardée en microscopie en réflexion [Figure 4. 48 (a)]. Celle-ci s'étend largement au-dessus des deux microparticules métalliques, localisées en Figure 4. 47 (d) et (e), que l'on utilise ici comme repère. Ces microparticules sont très réfléchissantes, ainsi que les nombreux petits points sub-micrométriques dans l'ensemble de la structure.

La microscopie électronique à balayage en Figure 4. 48 (b) et (c), permet une imagerie de très forte résolution spatiale des ces microparticules réfléchissantes. Démontrés par analyse EDAX dans la partie suivante, les points blancs sphériques sont associés à des micro-amas d'argent, mais aussi à des nanoparticules métalliques, fabriqués par irradiation laser. Ces structures ne sont pas des défauts de la matrice due à une mauvaise fabrication non homogène de l'échantillon, mais elles résultent bien de l'irradiation laser au sein d'un échantillon préalablement chauffé de façon externe.

IV. 5. 1. b) Analyse EDAX

On prouve l'exactitude de l'interprétation précédente des images des nanoparticules métalliques d'argent, grâce à la technique analytique d'identification des éléments chimiques, *via* la détection des rayons X (EDAX : Energy Dispersive X-rays Analysis) rayonnés après excitation par un faisceau d'électrons d'énergie 30kV. Cette spectroscopie à dispersion d'énergie est obtenue grâce au principe fondamental établissant une structure électronique unique à chaque élément chimique, autorisant un ensemble de pics distinct dans son spectre de rayons X. Dans le cas de l'élément d'argent, ces pics sont centrés sur 300 keV et 320 keV.

La Figure 4. 49 (a), (b) et (d) présente les spectres obtenus par technique EDAX, pour l'analyse du verre non modifié et celle de deux particules d'environ 500 nm et 1,5 μm de diamètre. Chaque intensité des pics du spectre EDAX récolté est donc associée à la concentration atomique d'un élément de la composition localement sondée du verre. Il faut noter que l'élément de bore se trouve au niveau de la limite de détection de la technique, ce qui fausse partiellement les valeurs expérimentales des pourcentages atomiques obtenus pour les éléments de lanthane, oxygène, germanium et bien sûr argent. À partir du spectre du verre vierge [Figure 4. 49 (a)] répété sur plusieurs zones, le logiciel d'affectation des différents pics EDAX, permet de calculer une valeur de $Ag_{EDAX}^{verre} = 0.51\%$.

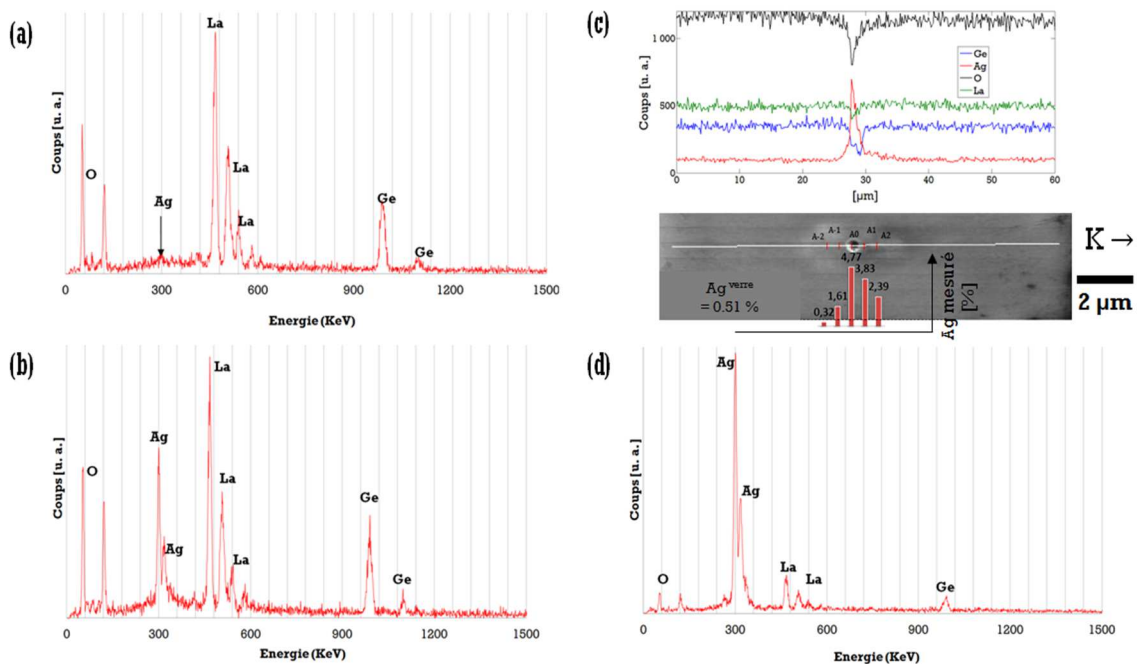


Figure 4. 49. Spectre EDAX du verre LBG dopé 1 mol% argent : (a) verre non irradié et (b, d) zone du verre ayant subi une irradiation statique selon le couple de paramètres laser ($F = 79 J.cm^{-2}$, $N \approx 10^6$), au niveau d'une particule d'environ 500 nm et 1.5 μm, respectivement. (c) Image SEM de la particule de 500 nm et intensités mesurées du signal EDAX pour les différents éléments (O, Ag, La et Ge) le long de la ligne blanche. L'histogramme représente le pourcentage d'argent obtenu à partir de ces analyses à proximité et sur la particule.

La résolution spatiale de cette technique étant relativement mauvaise (environ 1 μm), le choix de la taille des particules testées joue en termes d'amplitude des différents pics EDAX. Par exemple, pour une particule d'environ 500 nm, le volume du matériel détecté est plus grand que le volume de la particule sphérique, on

acquière donc le spectre en Figure 4. 49 (b), qui présente une franche augmentation du pourcentage atomique de l'argent, mais également la détection des éléments de composition du verre LBG. Pour une particule de près de 1,5 μm de diamètre, le volume du matériel détecté est de l'ordre du volume de la demi-particule sphérique. Le spectre récolté [Figure 4. 49 (c)] décrit ainsi une grande quantité d'éléments d'argent. Par conséquent, l'utilisation de cette technique spécifiquement sur des nanoparticules n'est donc pas pertinente.

La Figure 4. 49 (c) présente l'évolution des différents pourcentages atomiques, calculée par logiciel d'affectation des différents pics EDAX, le long l'une ligne passant par une particule d'environ 500 nm. La courbe rouge décrit l'augmentation de la quantité d'éléments d'argent détectée à l'approche de la structure métallique. Dans un même temps, les pourcentages d'oxygène, de lanthane et de germanium diminue nécessairement. La limite de détection de cette technique étant de l'ordre du %, il est difficile ici d'examiner des zones possédant une déplétion de l'élément argent au proche voisinage de particules micrométriques.

IV. 5. 1. c) Améliorations du procédé

Dans ces expérimentations, l'échantillon LBG dopé 1 mol% Ag₂O est chauffé à la température maximale atteignable par le porte-échantillon, diminuant la viscosité du système. La géométrie des structures n'est donc pas contrôlée à cause du faible confinement thermique et il en résulte de très larges spots de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètre de diamètre.

Tout d'abord, il est légitime de se demander à quelle température minimale et pour quel couple de paramètres laser, il est envisageable de produire des résultats équivalents à ceux présentés en Figure 4. 48 (c) et Figure 4. 49. Pour cela, on suggère de travailler à l'avenir en termes de nombre d'impulsions effectifs N_{eff} , c'est-à-dire en réalisant des lignes d'irradiations plutôt que des points, ceci pour des raisons de simplification de la mise en forme²⁶ de l'échantillon lors de la caractérisation en microscopie électronique à balayage. Cette technique permettra de plus l'observation de résultats pour différents couples de paramètres laser.

La variation du couple de paramètres laser permettra l'obtention de différents facteurs de remplissage des nano- et/ou microparticules potentiellement interconnectées dans le sens de déplacement laser. L'optimisation de la température de chauffage de la matrice vitreuse pourrait admettre une structuration globale verre/métal plus petite que celle dévoilée en Figure 4. 47. Enfin cette température contrôlée de façon externe, associée au couple (F , N_{eff}), devrait permettre de jouer sur la taille \emptyset des nano- et/ou microparticules à travers la maturation d'Ostwald. Enfin, à terme, il sera intéressant de corréliser la structuration laser observée à la viscosité effective du verre étudié, en fonction de sa température globale et locale, afin de comprendre l'influence des processus assistés thermiquement, tels que les diffusions électroniques ou ioniques, mais aussi les réactivités chimiques et les barrières de potentiels associés dans le cas d'échange d'oxydoréduction lors de la synthèse de nouvelles espèces à l'argent.

IV. 5. 2) Mesure d'impédance

²⁶ La mise en forme implique la découpe des structures, selon l'axe perpendiculaire aux lignes d'irradiation laser, et le polissage optique de la nouvelle surface sur la tranche du verre inscrit.

La mesure de la résistivité des structures écrite par laser est un moyen de caractérisation de la formation de particules d'argent métalliques cristallines. En effet, la résistivité de l'argent massif est évaluée à $\rho_{ag} = 16 \times 10^{-7} \Omega \cdot cm$ alors que celle d'un verre diélectrique est de l'ordre de $\rho_{verre} = 10^{+19} \Omega \cdot cm$.

On rappelle ici que la résistivité est obtenue à travers la mesure de la résistance électrique R d'un matériau [4. 5]. Supposant que l'échantillon à l'étude est un cylindre, dont le volume $d \times A$ est défini par d sa longueur et $A = 2\pi \times r^2$ l'aire de sa coupe transverse.

$$R = \rho \times \frac{d}{A} = \frac{d}{\sigma \times A} = \frac{V}{I} \quad [4. 5]$$

avec σ la conductivité du matériau, c'est-à-dire sa capacité conduire, et donc transférer les charges électriques. V et I sont respectivement la tension continue appliquée et le courant continu résultant mesuré aux bornes du matériau cylindrique. Cependant, cette loi d'ohm n'est valable que pour les résistances pures puisqu'elle ne prend pas en compte la capacitance C du milieu, c'est-à-dire sa capacité à stocker l'énergie électrique. Ne connaissant pas la nature du milieu effectif structuré, et afin de prendre en compte la contribution de la résistance de contact lors de la mesure, il faut réaliser ici de la spectroscopie d'impédance. Pour rappel, l'impédance complexe Z d'un matériau s'obtient par l'application d'une tension alternative $V(t)$ aux bornes du matériau, et la mesure du courant résultant $I(t)$. Plus de détails sur ces rappels sont reportés en référence [225].

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_A \times \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad [4. 6]$$

Ces mesures de champ et courant électriques alternatifs permettent d'obtenir les parties imaginaires et parties réelles de l'impédance complexe par les graphiques des représentations de Nyquist et de Bode, en fonction de la fréquence appliquée. L'interprétation de la variation de ces grandeurs permet de simuler des circuits équivalents au milieu mesuré, composés entre autres de résistances idéales, de condensateurs et d'inductances. Quelques exemples simples sont fournis en référence [225].

L'expérimentation Solartron, mise en place par Maxime Rioux²⁷ au cours de son doctorat au laboratoire de chimie du COPL, permet d'obtenir la mesure d'une telle impédance complexe aux bornes d'un échantillon de verre, en réalisant des mesures allant de plusieurs GHz à quelques μ Hz. Cette expérience, étant originalement dédiée à la mesure de conductivité ionique, est aussi pourvue d'un four permettant de chauffer l'échantillon lors de la mesure.

Les résultats de ma recherche, portant sur la métallisation localisée des matrices vitreuses par irradiation laser femtoseconde, nous ont permis de justifier l'utilisation du verre très photosensible GGN dopé argent, pour cette étude d'impédancemétrie. En effet, cette matrice vitreuse exhibe un taux de conversion, entre les éléments d'argent initialement présents dans le verre et les atomes participant à la formation des nanoparticules, de l'ordre de plusieurs dizaines de %, permettant la fabrication de structures contenant une grande quantité de nanoparticules d'argent, et donc avec une réponse potentiellement prometteuse en termes d'impédance en continu et/ou en fréquence.

²⁷ Supervisé par Prof. Younès Messaddeq, COPL, Université Laval, Québec, Canada.

IV. 5. 2. a) Géométrie nécessaire à la structuration

Comme rappelé à travers l'équation [4. 5], la caractérisation par mesure de résistance ou d'impédance, est fonction de la géométrie du matériau considéré. Ainsi, les paramètres importants à prendre en compte sont la longueur et l'aire totale des structures métallisées. On a donc choisi de fabriquer des échantillons de verres très fins et de large surface. La Figure 4. 50 (a) schématise notre choix de motif, c'est-à-dire une structuration en forme de plots générés par le déplacement contraire du point focal par rapport à la propagation du laser femtoseconde. Afin de maximiser le rapport A/d , il faut augmenter le nombre de plots créés [Figure 4. 50 (b)], c'est-à-dire augmenter le facteur de remplissage FF :

$$FF = \frac{N_s \times A_s}{A_{verre}} \quad [4. 7]$$

avec N_s et A_s le nombre et l'aire des plots structurés, et A_{verre} , l'aire totale de l'échantillon. Par exemple, pour des structures de 5 μm de rayon dans un échantillon de 1 cm de rayon, la fabrication d'environ 10^6 lignes structurées produit un facteur de remplissage FF proche de 1.

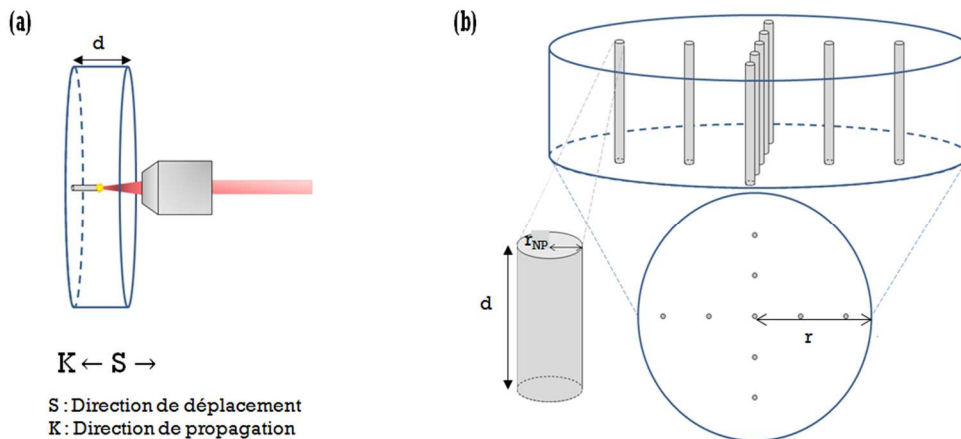


Figure 4. 50. Schématisation de la structuration des lignes de nanoparticules pour la mesure optimisée de l'impédance du milieu effectif. (a, b) Représentation du sens d'irradiation laser par rapport à l'échantillon massif.

Bien évidemment, il faut ajuster les paramètres de fluence, de vitesse d'écriture laser et de facteur FF , afin de minimiser le temps de structuration et toutefois obtenir des mesures exploitables de spectroscopie d'impédance. Afin d'établir un contact entre les plots métallisés et les électrodes de platine de l'expérience Solartron, une couche de vernis d'argent est déposée de part et d'autre de l'échantillon juste après repolissage des faces suivi d'un nettoyage au bain ultrason.

Lors de la mise en place de ce protocole expérimental, on a fait l'hypothèse de la fabrication de plots homogènes sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, en toute rigueur, ce n'est jamais vraiment le cas si l'on n'effectue pas une mise en forme de faisceau en fonction de la profondeur de structuration, de façon à compenser les aberrations sphériques croissantes au niveau du point focal d'irradiation, en fonction de l'épaisseur du matériau traversé entre la

face d'entrée et la profondeur de focalisation. Cependant, cette hypothèse est à peu près validée, vu l'imagerie en transmission relativement homogène de la coupe transverse de nos plots en Figure 4. 51 (b).

La photographie en Figure 4. 51 (a) présente un échantillon de germano-gallate de baryum et de sodium, structuré avec des plots contenant des nanoparticules métalliques d'argent. Après plusieurs heures d'irradiation, le facteur de remplissage atteint approche les 10%.

De plus, l'épaisseur de l'échantillon est très fine, dans la limite de ce qui peut être manipulé facilement, de l'ordre de 200 à 500 μm , et permettant a priori la meilleure conductivité envisageable. Cependant, les mesures d'impédance effectuées en fonction de la fréquence du champ électrique alternatif et de la température du four du Solartron ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats pertinents à ce stade préliminaire de notre recherche. Cela est dû en partie à la très faible épaisseur des échantillons qui ne permet pas techniquement de bien positionner les électrodes sur les surfaces métallisées par la couche de vernis conductrice déposée. Le contact électrique n'étant pas forcément bien réalisé, il est difficile d'interpréter les résultats de spectroscopie d'impédance. Pareillement, bien que le taux de conversion d'éléments argent soit important dans cette matrice vitreuse, il est fort possible que la structuration laser génère un milieu composé de nanoparticules discrètes, malheureusement très éloignées et donc non interconnectées sur la longueur totale de la microstructure.

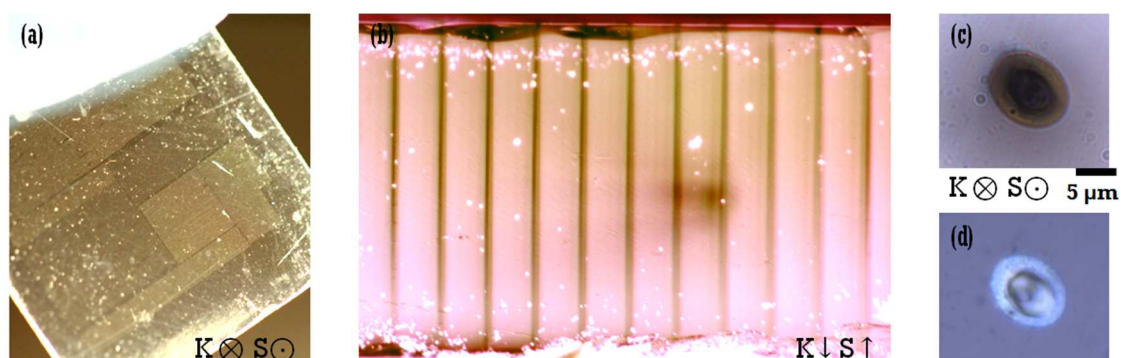


Figure 4. 51. (a) Imagerie macroscopique d'un échantillon de germano-gallate de sodium et de baryum irradié en « configuration plots » selon le couple de paramètres laser ($F = 79 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $N_{eff} = 4500$). (b) Microscopie champ clair de la tranche de ces structures en transmission. (c, d) Imagerie en champ clair de l'extrémité d'un plot en transmission et en réflexion, respectivement.

Une première solution est de légèrement modifier techniquement²⁸ l'approche expérimentale, afin de pouvoir réaliser le contact entre les électrodes et les surfaces de l'échantillon. La seconde solution est éventuellement de considérer le traitement thermique de nos échantillons structurés afin de faire croître les nanoparticules et éventuellement de les connecter dans certaines conditions favorables. Enfin, nous proposons ici de combiner ce protocole expérimental à la structuration des verres d'oxydes dopés argent sous chauffage thermique directe de la matrice vitreuse, grâce à un porte-échantillon chauffant [partie IV. 5. 1)].

IV. 5. 2. a) Imagerie SEM

²⁸ Ceci implique d'abandonner l'option de chauffage des échantillons lors des mesures d'impédance en fonction de la fréquence du champ électrique alternatif.

On présente brièvement dans cette sous partie, nos premiers résultats d'imagerie de l'extrémité d'un plot structuré dans un verre de germano-gallate de baryum et de sodium.

En Figure 4. 51 (c) et (d), on image ces structures par microscopie en transmission et en réflexion. Elles apparaissent colorées rouge/jaune et présentent une forte réflexion. En microscopie électronique à balayage (SEM), avec un faisceau d'électrons d'énergie 15kV, cette même structure est imagée et dévoilée en Figure 4. 52 (a).

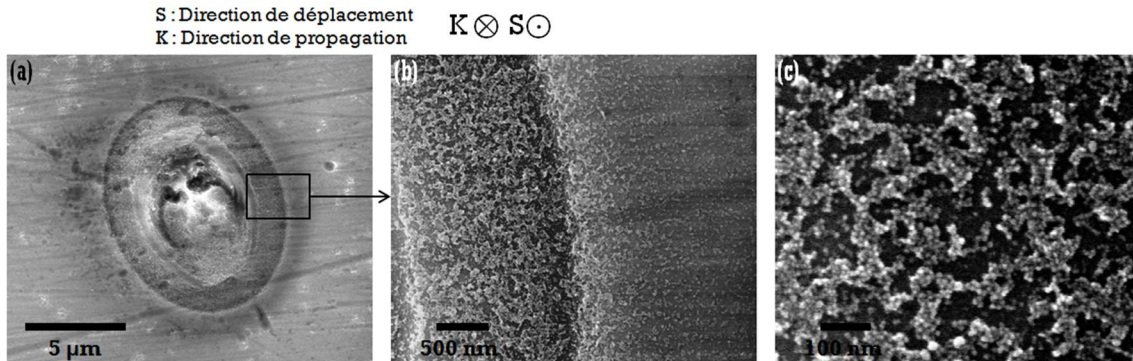


Figure 4. 52. Imagerie SEM de la surface de l'échantillon de GGNB irradié sous forme d'un plot, pour le couple de paramètres laser ($F = 80 J.cm^{-2}$, $N_{eff} = 4500$), montrant la formation de nanoparticules d'argent au niveau de la coloration jaune obtenue en imagerie de champ clair en transmission en Figure 4. 51 (c).

La résolution spatiale de l'imagerie SEM permet d'observer de plus près la zone colorée rouge/jaune et présentant une forte réflexion [Figure 4. 52 (b)]. Mieux encore, la microscopie électronique nous a permis d'imager des nanoparticules sphériques entre 10 et 20 nm et dévoilées en Figure 4. 52 (c). Cependant, ces images ont été prises avant le repolissage des plots, et ces observations sont obtenues pour une structuration de surface lorsque le point focal du laser de structuration traverse l'interface air/verre. Il est légitime d'affirmer que les nanoparticules structurées en volume sont différentes de celles présentées en Figure 4. 52 (c).

IV. 6. Conclusions

Ce chapitre contient une revue de la bibliographie concernant la formation de ces nanoparticules métalliques d'argent formées au sein de différentes matrices vitreuses d'oxydes. Afin de comprendre les réponses optiques générées par ces milieux composites, une première partie de ce chapitre est consacrée à la description du comportement d'une nanoparticule sous illumination UV-Visible. La nature des nanoparticules étudiées lors de ma recherche permet de restreindre cette étude théorique à l'utilisation de l'approximation quasi statique. On considère de petites particules d'argent, par rapport à la longueur d'onde d'observation, plongées dans un milieu non absorbant, formant ainsi un milieu effectif dont la réponse optique dépend du facteur de remplissage métal/verre f , du rayon des nanoparticules \emptyset et de l'indice de la matrice vitreuse environnante. Alors que l'inclusion de ces nanoparticules a très bien été étudiée dans le cas des matrices vitreuses de silice, et ceci sous différentes techniques (traitement thermique, *poling* ou irradiation laser), peu d'études ont été réalisées sur des matrices vitreuses d'oxydes dites exotiques.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons donc choisi de mener les toutes premières études sur la précipitation de phases métalliques dans la matrice borogermanate de lanthane (LBG) et germano-gallate de sodium (GGN). Les résultats reportés dans ce chapitre, présentent tout d'abord l'analyse de la croissance directe de nanoparticules par traitement thermique dans les LBG dopés 1 à 2 mol% Ag_2O , générant des structures d'environ 10 nm de diamètre pour un facteur de remplissage de 10^{-5} à 10^{-6} . Ces résultats permettent d'évaluer pour la toute première fois le taux de conversion entre les éléments d'argent initialement présents dans le verre à l'étude et les atomes participant à la formation des nanoparticules. Dans ce cas, le taux est estimé de l'ordre du ‰. Dans un second temps, le chapitre expose la précipitation directe de nanoparticules par irradiation avec des impulsions laser femtosecondes dans les LBG dopés 1 mol% Ag_2O , générant des structures plus petites, d'environ 2 nm de diamètre, pour un facteur de remplissage plus grand, de l'ordre de 10^{-4} . Ces structurations localisées génèrent un taux de conversion associé de l'ordre du %. Les spectroscopies d'émission et d'excitation de fluorescence dans ces verres LBG ont permis de comprendre ces conversions lors de la croissance des nanoparticules par traitement thermique et irradiations laser. De plus, dans le cas de l'utilisation d'un couple de paramètres laser en particulier, nous avons reporté la formation de nanoparticules asphériques. De façon plus générale, ces structurations laser présentent des propriétés optiques linéaires et non linéaires ouvrant la porte aux applications en matière de diffraction par exemple, ou génération de second harmonique. Enfin, le chapitre démontre la précipitation directe de nanoparticules par irradiations avec des impulsions laser femtosecondes dans des GGN dopés 2 mol% Ag_2O . Ces structures contiennent des nanoparticules inférieures au nanomètre pour un facteur de remplissage d'environ 10^{-3} , générant un taux de conversion de l'ordre de plusieurs dizaines de %.

Outre la question de la précipitation de nanoparticules dans ces matrices d'oxydes, ces résultats ouvrent sur les problématiques de croissance cristalline à partir de la nucléation de phase métallique, en particulier dans les matrices vitreuses LBG déjà très connues pour la formation de phases diélectriques cristallines ferroélectriques. D'autre part, l'étude de la métallisation 3D de structures conductrices électriques dans ces milieux diélectriques, présentée en perspectives de ce chapitre, fournit de nouvelles procédures expérimentales prometteuses d'écriture laser dans ces matrices vitreuses originales, à la fois pour des applications photoniques intégrées telles que la

production de micro-réseaux ou de micro-miroirs, mais aussi pour la réalisation de circuiterie électrique 3D intégrée au sein de matrices vitreuses amorphes diélectriques.

IV. 7. Bibliographie de chapitre

- 123 J-M. Lamarre, "Propriétés optiques linéaires et non linéaires de nanocomposites métal/diélectrique anisotropes," Ph.D. Thesis, Université de Montréal – Canada & Université Aix-Marseille III – France (2008)
- 124 C. Awada, "Nature cohérente et incohérente de la réponse de second harmonique dans les nanostructures métalliques d'or et d'argent," Ph.D. Thesis, Université Lyon I – France (2009)
- 125 E. Nardou, "Nanoparticules métalliques en matrices vitreuse pour l'amplificateur Raman," Ph.D. Thesis, Université Lyon I – France (2006)
- 126 C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, and C. Sangregorio, "Structural and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles dispersed over a silica matrix," *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 772 (1998)
- 127 G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.-L. Stanger, G. Concas, and G. Spano, "Characterization of iron oxide nanoparticles in a Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method," *Chemistry of Materials* **10**, 495 (1998)
- 128 H. Amekura, Y. Takeda, H. Kitazawa, and N. Kishimoto, "Resonance energy of surface plasmon of nickel nanoparticles in silica glasses," *Proceedings SPIE* **4977** (2003)
- 129 M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, and C.M. Lieber, "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics," *Nature* **415**, 617–620 (2002)
- 130 P. Zijlster, J.W.M. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *Nature Letters* **459**, 08053 (2009).
- 131 A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M.C. Richardson, and L. Canioni, "Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]," *Optical Material Express* **5**, 887 (2011)
- 132 Y. Chen, "Silver nanoparticles embedded in glass by ion exchange method for biosensor applications," Ph.D. Thesis, Aalto University – Finland (2012)
- 133 P. Chakraborty, "Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials" *Journal of Materials Science* **33**, 2235–2249 (1998)
- 134 F. Gonella, and P. Mazzoldi, "Handbook of nanostructured materials and nanotechnology : volume 4," Academic Press, San Diego (2000)
- 135 G. Seifert, M. Kaempfe, K.-J. Berg, and H. Graener, "Production of "dichroitic" diffraction gratings in glasses containing silver nanoparticles via particle deformation with ultrashort laser pulses," *Applied Physics B* **73**, 355–359 (2001)
- 136 M. Kaempfe, G. Seifert, K.-J. Berg, H. Hofmeister, and H. Graener, "Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses," *European Physical Journal D* **16**, 237–240 (2001)
- 137 A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, and H. Graener, "Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in sodalime glass by 150 fs laser irradiation : a luminescence study," *Journal of Luminescence* **109**, 135 (2004)
- 138 A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, and H. Graener, "Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles," *Applied Physics Letters A* **80**, 1647 (2005)
- 139 J.R. Krenn, "Nanoparticle waveguides: watching energy transfer," *Nature Materials* **2**, 210–211 (2003)

- 140 J.M.P. Almeida, P.H.D. Ferreira, D. Manzani, M. Napoli, S.J.L. Ribeiro, and C.R. Mendonça, "Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides," *Journal of Applied Physics* **115**, 193507 (2014)
- 141 Y. Chen, J. Jaakola, Y.L. Ge, A. Säynätjoki, A. Tervonen, S.-P. Hannula, and S. Honkanen, "In situ fabrication of waveguide-compatible glass-embedded silver nanoparticle patterns by masked ion-exchange process," *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**(45-47), 2224–2227 (2009)
- 142 M.D. Niry, J. Mostafavi-Amjad, H.R. Khalesifard, A. ahangary, and Y. Azizian-Kalandaragh, "Formation of silver nanoparticles insides a soda-lime glass matrix in the presence of a high intensity Ar+ laser beam," *Journal of Applied Physics* **111**, 033111 (2012)
- 143 J.M.P. Almeida, V. Tribuzi, R.D. Fonseca, A.J.G. Otuka, P.H.D. Ferreira, V.R. Mastelaro, P. Brajato, A.C. Hernandes, A. Dev, T. Voss, D.S. Correa, and C.R. Mendonca, "Femtosecond laser processing of glassy and polymeric matrices containing metals and semiconductor nanostructures," *Optical Materials* **35**, 2643–2648 (2013)
- 144 N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni, "Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography," *Advanced Functional Materials* **24**(37), 5824–5832 (2014)
- 145 S. Yliniemi, Q. Wang, J. Albert, and S. Honkanen, "Studies on passive and active silver–sodium ion-exchanged glass waveguides and evices," *Materials Science and Engineering: B* **149**(2), 152–158 (2008)
- 146 S. Wackerow, G. Seifert, and A. Abdolvand, "Homogenous silver-doped nanocomposite glass," *Optical Materials Express* **1**(7), 1224–1231 (2011)
- 147 T. Yano, K. Azegami, S. Shibata and M. Yamane, "Chemical state of oxygen in Ag⁺/Na⁺ ion-exchanged sodium silicate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* **222**, 94-101 (1997)
- 148 C. Annequin, "Etude et modélisation de l'échange ionioque Ag⁺/Na⁺ dans des verres à base d'oxydes", Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble – France (1996)
- 149 X. Prieto-Blanco, "Electro-diffusion equations of monovalent cations in glass under charge neutrality approximation for optical waveguide fabrication," *Optical Materials* **31**(2), 418–428 (2008)
- 150 A. Quaranta, E. Cattaruzza, and F. Gonella, "Modelling the ion exchange process in glass: phenomenological approaches and perspectives," *Materials Science and Engineering: B* **149**(2), 133–139 (2008)
- 151 L.A.H. Fleming, G. Tang, S.A. Zolotovskaya, and A. Abdolvand, "Controlled modification of optical and structural properties of glass with embedded silver nanoparticles by nanosecond pulsed laser irradiation," *Optical Materials Express* **4**(5), 969-965 (2014)
- 152 G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials : synthesis, properties and application," Imperial College Press (2004)
- 153 O. Veron, "Etude des mécanismes de coloration des verres obtenue par échange ionique Ag⁺/Na⁺ et précipitation des nanoagrégats métalliques," Ph.D. Thesis, Université d'Orléans – France (2010)
- 154 P. Gangopadhyay, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, K.G.M. Nair, and P.V. Satyam, "Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix," *Chemical Physics letters* **388**(4), 416-421 (1997)
- 155 F. Goutaland, J.-P. Colombier, M. Cherif Sow, N. Ollier, and F. Vocanson, "Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass," *Optics Express* **21**(26), 31789-31799 (2013)

- 156 S. Wackerow, and A. Abdolvand, "Laser-assisted one-step fabrication of homogeneous glass–silver composite," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **109**, 1–5 (2012)
- 157 S. Wackerow, and A. Abdolvand, "Generation of silver nanoparticles with controlled size and spatial distribution by pulsed laser irradiation of silver ion-doped glass," *Optics Express* **22**(5), 5076-5085 (2014)
- 158 J. Sancho-Parramon, V. Janicki, P. Dubcek, M. Karlusic, D. Gracin, M. Jaksic, S. Bernstorff, D. Meljanac, and K. Juraic, "Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution," *Optical Materials* **32**, 510-514 (2010)
- 159 T. Gleitsmann, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, "Luminescence properties of femtosecond-laser-activated silver oxide nanoparticles embedded in a biopolymer matrix," *Applied Physics Letter A* **82**, 125 (2006)
- 160 A. Stalmoshonak, G. Seifert, and A. Abdolvand, "Ultra-short pulsed laser engineered metal-glass nanocomposites," *Springer Briefs In Physics* (2013)
- 161 A. Nahal, and K. Shapoori, "Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass," *Applied Surface Science* **255**(18), 7946-7950 (2009)
- 162 A. Stalmashonak, A. Podlipensky, G. Seifert, and H. Graener, "Intensity-driven, laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shapes," *Applied Physics B* **94**, 459–465 (2009)
- 163 A.V. Podlipensky, "Laser assisted modification of optical and structural properties of composite glass with silver nanoparticles," Ph.D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg – Germany (2005)
- 164 A. Stalmashonak, A.A. Unal, H. Graener, and G. Seifert, "Effects of temperature on laser-induced shape modification of silver nanoparticles embedded in glass," *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 12028–12032 (2009)
- 165 S. Chen, T. Akai, K. Kadono, and T. Yazawa, "Reversible control of silver nanoparticle generation and dissolution in soda-lime silicate glass through x-ray irradiation and heat treatment," *Applied Physics Letters* **79**(22), 3687-3689 (2001)
- 166 O. Deparis, P.G. Kazansky, A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, and H. Graener, "Poling-assisted bleaching of soda-lime float glasses containing silver nanoparticles with a decreasing filling factor across the depth," *Journal of Applied Physics* **100**(4), 044318 (2006)
- 167 F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, G. W. Arnold, G. Battaglin, P. Calvelli, R. Polloni, R. Bertoncetto and J.R.F. Haglund, "Interaction of high-power laser light with silver nanocluster composite glasses," *Applied Physics Letters* **69**(20), 3101-3103 (1996)
- 168 M. Yamane, and Y. Asahara, "Glass for photonics," Cambridge University Press (2000)
- 169 Y. Dai, J. Qiu, X. Hu, L. Yang, X. Jiang, C. Zhu, and B. Yu, "Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass," *Applied Physics B* **84**(3), 501-505 (2006)
- 170 J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J. Si, X. Jiang, C. Zhu, and K. Hirao, "Space selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses," *Applied Physics Letter* **81**, 16 (2002)
- 171 Q.-Z. Zhao, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, C.-J. Zhao, and C.-S. Zhu, "Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass," *Optics Express* **12**(17), 4035-4040 (2004)
- 172 Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, and K. Miura, "Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser," *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 646–656 (2006)

- 173 J. Shin, K. Jang, K.-S. Lim, I.-B. Sohn, Y.-C. Noh, and J. Lee, "Formation and control of Au and Ag nanoparticles inside borate glasses using femtosecond laser and heat treatment," *Applied Physics A* **93**(4), 923-927 (2008)
- 174 M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, K. Bourhis, M. Treguer, T. Cardinal, M.C. Richardson, and L. Canioni, "Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass," *Optics express* **17**(12), 10304 (2009)
- 175 Y. Dai, G. Yu, M. He, H. Ma, X. Yan, and G. Ma, "High repetition rate femtosecond laser irradiation-induced elements redistribution in Ag-doped glass," *Applied Physics Letter B* **103**, 663 (2011)
- 176 G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik* **330**(3), 377-445 (1908)
- 177 S.D. Stookey, "Photosensitive glass: a new photographic medium," *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 856 (1949)
- 178 Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio, and T. Tsuchiya, "Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag⁺ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters* **78**(15), 2125–2127 (2001)
- 179 Y. Miyamoto, T. Yamamoto, K. Kinoshita, S. Koyama, Y. Takei, H. Nanto, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, and K. Hirao, "Emission mechanism of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glass," *Journal of Radiation Measurement* **45**(3-6), 546–549 (2010)
- 180 W. Zheng, T. Kurobori, Y. Miyamoto, H. Nanto, and T. Yamamoto, "Formation and assignment of silver defect centres in phosphate glass induced by femtosecond laser pulses," *Journal of Radiation Measurement* **46**(12), 1402-1405 (2011)
- 181 L. Canioni, M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, and T. Cardinal, "Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass," *Optics Letters* **33**(4), 360–362 (2008)
- 182 C. Maurel, T. Cardinal, M. Bellec, L. Canioni, B. Bousquet, M. Treguer, J.-J. Videau, J. Choi, and M. Richardson, "Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations," *Journal of Luminescence* **129**(12), 1514–1518 (2009)
- 183 K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, J. Choi, A. Fargues, M. Treguer, J.-J. Videau, D. Talaga, M. Richardson, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver-containing glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 2658–2665 (2010)
- 184 A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni, "Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium," *Advanced Materials* **22**(46), 5282–5286 (2010)
- 185 M. Bellec, A. Royon, K. Bourhis, J. Choi, B. Bousquet, M. Treguer, T. Cardinal, J.-J. Videau, M. Richardson, and L. Canioni, "3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass," *Journal of Physical Chemistry C* **114**(37), 15584–15588 (2010)
- 186 J.C.M. Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Series A* **203**(359-371), 385-420 (1904)
- 187 J.C.M. Garnett, "Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Series A* **205**(387-401), 237-288 (1906)
- 188 M. Lahmani, C. Bréchnignac, and P. Houdy, "Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie," Edition Berlin (2012)

- 189 J.P. Houdaer, "La coloration des verres," *Revue Verre* **11**(4), technique (2005)
- 190 A. Arbouat, "Réponse optique ultra-rapide de nona-objets métalliques : effets de taille," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2004)
- 191 W. Cai, H. Hofmeister, and M. Dubriel, "Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles," *European Physical Journal D* **13**, 245–253 (2001)
- 192 W. Ekardt, "Work function of small metal particles: self-consistent spherical jellium-background model," *Physical Review B* **29**, 1558 (1984)
- 193 C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati, "Optical response of large lithium clusters: evolution towards the bulk," *Physical Review Letters* **70**, 2036 (1993)
- 194 W. Ekardt, "Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: silver versus simple metals," *Physical Review B* **48**, 11317 (1993)
- 195 C.F. Bohren, and D.R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles," Editor Wiley-VCH (1998)
- 196 O.L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J.R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer, "Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization," *Applied Physics Letters* **88**(6), 063109 (2006)
- 197 K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *Journal of Physical Chemistry B* **107**(3), 668-677 (2003)
- 198 P. Gupta, H. Jain, D. Williams, O. Kanert, and R. Kuechler, "Structural evolution of LaBGeO₅ transparent ferroelectric nano-composites," *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291 (2004)
- 199 P. Gupta, H. Jain, D. Williams, T. Honma, Y. Benino, and T. Komatsu, "Creation of ferroelectric, Single-Crystal Architecture in Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅ Glass," *Journal of American Ceramic Society* **91**, 110 (2008).
- 200 Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Second-order optical nonlinearity of LaBGeO₅, LiBGeO₄ and Ba₂TiGe₂O₈ crystals in corresponding crystallized glasses," *Japan Journal of Applied Physics* **41**, L1455 (2002).
- 201 H. Jain, "Transparent ferroelectric glass-ceramics," *Ferroelectrics* **306**, 111 (2004).
- 202 H. Vigouroux, "Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux 1 (2012).
- 203 A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, "Unexpected influence of focal depth on nucleation during femtosecond laser crystallization of glass," *Optical Material express* **1**(5), 990 (2011).
- 204 A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, "Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO₅ glass by femtosecond laser irradiation," *Optical Express* **17**(25), 23284 (2009).
- 205 A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Multilayer aberration correction for depth-independent three-dimensional crystal growth in glass by femtosecond laser heating," *Journal of the Opt. Society of America B* **30**, 5 (2013).
- 206 Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type LaBGeO₅," *Journal of Applied Physics* **89**(10), 5282-5287 (2001)
- 207 P. Hee, "Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2014)

- 208 I. Belharouak, "Luminescence de l'argent dans les phosphates," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (1999)
- 209 Z. Kataya, "Effet de température sur les nanoparticules de CoAg : Structure et effets de ségrégation," Ph.D. Thesis, Université d'Orléans – France (2013)
- 210 C. Mohd, and P. Claus, "Hydrogenation properties of supported nanosized gold particles," *Science Progress* **84**(4), 311-334 (2001)
- 211 C. Amano, H. Niina, and Y. Mikami, "Molecular dynamics on silver cluster structures along the icosahedral noncrystalline and the cuboctahedral c.c.p. growth sequence," *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **904**, 64-68 (2009)
- 212 J.-P. Bérubé, "Etude des changements structuraux photo-induits dans le verre à l'aide des impulsions femtosecondes et application à l'inscription de composants photoniques," Ph.D. Thesis, Université Laval – Canada (2014)
- 213 D. Tatchev, A. Hoell, M. Eichelbaum, and K. Rademann, "X-ray-assisted formation of gold nanoparticles in soda lime silicate glass: suppressed Ostwald ripening," *Physical Review Letters* **106**(8), 085702 (2011)
- 214 C. Maclair, "Spatio-temporal ultrafast laser tailoring for bulk functionalization of transparent materials," Ph.D. Thesis, Université de Saint-Etienne – France (2010)
- 215 G. Papon, N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Femtosecond single-beam direct laser poling of stable and efficient second-order nonlinear optical properties in glass," *Journal of Applied Physics* **115**, 113103 (2014)
- 216 G. Papon, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Royon, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni, "Fluorescence and second-harmonic generation correlative microscopy to probe space charge separation and silver cluster stabilization during direct laser writing in a tailored silver-containing glass," *Optical Material Express* **11**, 1855-1861 (2013)
- 217 A. Delestre, M. Lahaye, E. Fargin, M. Bellec, A. Royon, L. Canioni, M. Dussauze, F. Adamietz, and V. Rodriguez, "Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface," *Applied Physics letters* **96**, 091908 (2010)
- 218 G. Papon, "Nanostructuration des propriétés optiques linéaires et non linéaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2012)
- 219 P. Wu, W. Cheng, I. Martini, B. Dunn, B. Schwartz, and E. Yablonovitch, "Two-photon photographic production of three-dimensional metallic structures within a dielectric matrix," *Advanced Materials* **12**(19), 1438–1442 (2000)
- 220 F. Stellacci, C. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, V. Alain, S. Kuebler, S. Pond, Y. Zhang, S. Marder, and J. Perry, "Laser and electron-beam induced growth of nanoparticles for 2D and 3D metal patterning," *Advanced Materials* **14**(3), 194-199 (2002)
- 221 T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata, "Two-photon-induced reduction of metals ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructures," *Applied Physics letters* **88**, 1-3 (2006)
- 222 T. Baldacchini, A. Pons, C. La Fratta, J. Fourkas, Y. Sun, and M. Naughton, "Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures," *Optics Express* **13**(4), 1275-1280 (2005)
- 223 F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata, "Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro-nanostructures," *Applied Physics letters* **88**, 083110 (2006)

- 224** F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata, "Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization," *Optics Express* **14**(2), 800-809 (2006)
- 225** J.R. Macdonald, and E. Barsoukov, "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications," Wiley (2005)

Conclusions générales et perspectives

Le but principal de ce projet de recherche était la conception de nouvelles briques photoniques à travers la création et surtout la caractérisation d'objets micro- et nano-structurés par focalisation d'impulsions laser femtosecondes, en surface et en volume de matrices vitreuses d'oxydes dopés argent.

Depuis une dizaine d'années, les structures auto-organisées obtenues par interaction laser femtoseconde suscitent de nombreux travaux de recherche. Différents groupes proposent des modélisations physiques parfois contradictoires. Dans ce travail sur la formation de nanoréseaux en surface, nous avons utilisé des verres exotiques afin d'assoir le modèle développé par Liang *et al.* Celui-ci combine la nanoplasmonique et les effets d'incubation responsable de la décroissance des seuils de dommage avec l'accumulation des impulsions laser femtosecondes. À travers une approche expérimentale originale sur des verres de gallophosphate, nous avons réussi à externaliser l'étape d'ionisation initiale nécessaire à la formation des nano-plasmas *via* la production d'électrons à partir des ions de métaux nobles dopants, au lieu de directement solliciter les électrons de la matrice d'oxydes. En effet, jusqu'à présent, le mécanisme d'ionisation par irradiation laser présente un caractère aléatoire difficilement contrôlable. Grâce à notre processus expérimentable innovant, nous avons obtenu une amélioration de la réorganisation périodique du verre après ablation, générant des nanoréseaux de très bonne qualité. Le chapitre restitue ainsi la toute première ingénierie extrinsèque du facteur d'incubation k avec un dopage argent lors de la formation des nanoréseaux. Une telle approche innovante peut clairement être étendue à n'importe quel dopant, donneur d'électrons potentiel ou pas, pouvant être inséré dans une matrice vitreuse. Enfin, l'objectif de multifonctionnalisation par écriture laser a été atteint grâce à l'observation de fortes émissions de fluorescence dans le spectre visible par excitation d'agrégats d'argent Ag_m^{x+} et de la génération de second harmonique assisté par un faisceau laser femtoseconde sonde.

Les perspectives dans le domaine de la formation des nanoréseaux sont tournées vers la compréhension et l'amélioration des nanoréseaux à travers le contrôle des propriétés intrinsèques des matrices vitreuses, tels que l'incubation ou effet mémoire du verre.

La synthèse de nanoparticule est très utilisée pour de nombreux domaines d'applications. La question actuelle repose sur la possibilité de contrôler la distribution de taille et de forme, la densité et la localisation de ces nano-objets dans les matrices diélectriques. Peu de groupes de recherche ont démontré la précipitation par irradiation laser femtoseconde de nanoparticules métalliques. En général, la physicochimie des verres reste une barrière à la maîtrise de ce précédé expérimental. Dans notre étude, nous avons innové en adaptant les matrices vitreuses aux procédures de précipitation de nanoparticules d'argent en volume. Nous avons étudié principalement des verres borogermanate de lanthane et germe-gallate de sodium, tous deux dopé en ions de métaux nobles. Le chapitre présente l'analyse et la quantification de la nucléation et de la croissance de nanoparticules d'argent par traitement thermique dans les borogermanates, générant des structures d'environ 10 nm de diamètre pour un facteur de remplissage de 10^{-5} à 10^{-6} et rapporté à un taux de conversion en éléments d'argent de l'ordre du ‰. Puis, on retrouve dans ce chapitre la précipitation directe, par irradiation laser femtoseconde, de nanoparticules d'argent plus petites pour des facteurs de remplissage plus grand, de l'ordre de 10^{-4} pour les borogermanates et 10^{-3} pour les

germano-gallates, respectivement. Ces nanostructurations, très localisées dans un micro-volume, ont permis de générer des taux de conversion de l'ordre du %, voire plusieurs dizaines de %. Afin de caractériser ces matériaux alors biphases, différentes microscopies ont été mises en place, telles que la génération de second harmonique, la spectrophotométrie UV-Visible, les spectroscopies d'émission et d'excitation de fluorescence. Ces caractérisations ont tout simplement démontré les multipropriétés de ces objets structurés.

En termes de perspectives globales, l'utilisation de différentes matrices vitreuses, supports à l'inclusion de micro- et nano-objets par interaction laser femtoseconde, peut vraisemblablement permettre de mieux comprendre la fabrication de certains objets et même d'accéder à la découverte de nouveaux objets possédant des propriétés remarquables. Ces propriétés peuvent ensuite être assemblées pour créer des matériaux multifonctionnels tels que des micro-miroirs diélectriques pour l'infrarouge dans le cas de la fabrication d'un milieu effectif métal/verre. Au-delà de la précipitation de nanoparticules, l'étude de la métallisation 3D entraîne un potentiel de structuration de propriétés prometteuses de conductivité électrique dans ces milieux proprement isolants.

Annexes

A. 1. Liste des communications

A. 1. 1) Articles de journaux et de conférences

Enhancement of nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass

M. Vangheluwe, F. Liang, Y. Petit, P. Hée, Y. Ledemi, S. Thomas, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée
Optics Letters 10/2014; 39(19).

Femtosecond laser-induced nanogratings formation assisted by silver ions in a gallophosphate glass and correlated optical properties

M. Vangheluwe, Y. Petit, F. Liang, P. Hée, Y. Ledemi, S. Thomas, E. Fargin, T. Cardinal; Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée
IEEE Proceeding of Photonics North 06/2015, DOI: [10.1109/PN.2015.7292520](https://doi.org/10.1109/PN.2015.7292520)

Nanoparticles generation inside Ag-doped LBG glass by annealing or femtosecond laser irradiation

M. Vangheluwe, Y. Petit, N. Makria, A. Corcorann, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée
(Ongoing process)

A. 1. 2) Contribution aux conférences internationales

Direct Laser-Writing in silver-zinc doped phosphate glasses: correlated linear and nonlinear optical properties

Y. Petit, G. Papon, A. Royon, N. Marquestaut, G. Yang, **M. Vangheluwe**, K. Mishchik, M. Dussauze, V. Rodriguez, T. Cardinal, and L. Canioni
Progress in Ultrafast Laser Modifications of Materials (PULMM)
Cargèse, Corse, France, April 15th – 20th, (2013) Invited Conf. Oral

Towards 3D space-selective direct laser writing of silver nanoparticles and nano-crystallites under heterogeneous crystallization in silver doped LBG glasses

M. Vangheluwe, Y. Petit, E. Fargin, T. Cardinal, L. Canioni, and R. Vallée
IONS Photonics North, Ottawa, April 30th (2013) Poster

Inscription of nanoparticles inside silver-doped germanate glasses by femtosecond laser pulses

M. Vangheluwe, N. Makria, T. Cardinal, Y. Petit, L. Canioni, and R. Vallée
1st Symposium LAPHIA, Cluster of Excellence, Bordeaux, September 2^d – 6th (2013) Poster

Femtosecond direct laser writing of linear and nonlinear optical properties in photosensitive glass

G. Papon, A. Royon, Y. Petit, B. Bousquet, M. Dussauze, N. Varkentina, **M. Vangheluwe**, T. Cardinal, and L. Canioni
Advanced Solid State Laser (ASSL 2013), Paris, France, October 27th – November 1st, (2013) Poster

Femtosecond direct laser writing of linear and nonlinear optical properties in photosensitive glass

M. Vangheluwe, F. Liang, Y. Petit, P. Hée, Y. Ledemi, J-P. Bérubé, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée
25^{ème} Journée du COPL, Cluster of excellence, Québec, May 9th (2014) Poster

Photosensitive silver glass for new functionality

T. Cardinal, Y. Petit, K. Mishchik, N. Marquestaut, **M. Vangheluwe**, P. Hee, E. Fargin, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, Y. Messaddeq, R. Vallée

Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD), Aachen, Germany May 25 – 30, (2014) Oral

Fundamental mechanisms during direct laser writing

Y. Petit, G. Papon, N. Marquestaut, K. Mishchik, E. Brasselet, **M. Vangheluwe**, A. Royon, M. Dussauze, T. Cardinal, L. Canioni

International Workshop on Laser and Focused Ion Beam technologies for photonics LFIB-2014 – Nice, France, July, 23th – 24th, (2014) Invited Conf. Oral

Single-beam femtosecond direct laser poling

Y. Petit, G. Papon, N. Marquestaut, K. Mishchik, E. Brasselet, **M. Vangheluwe**, A. Royon, T. Cardinal, L. Canioni

International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications ICOOPMA 2014 – Leeds, Great Britain, July 27th – August, 1st (2014) Invited Conf. Oral

Femtosecond single-beam direct laser poling of silver-doped oxide glasses: correlation between fluorescence, metallic nanoparticles precipitation and effective second-order nonlinear optical properties.

M. Vangheluwe, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Cororan, B. Gaufres, A. Fargues, F. Liang, E. Fargin, T. Cardinal, R. Vallée, and L. Canioni

Nonlinear Photonics (NP) – Barcelona, Spain, July, 27 – 31 (2014) Poster

Nanoparticles generation inside Ag-doped LBG glass by annealing or femtosecond direct laser writing.

M. Vangheluwe, Y. Petit, E. Fargin, T. Cardinal, R. Vallée, and L. Canioni

Photonics West (PW) – San Francisco, United States of America, February, 7 – 12 (2015) Oral

Enhanced nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass: Correlation between surface nanostructuring, fluorescence, and effective second-order nonlinear optical properties.

M. Vangheluwe, Y. Petit, F. Liang, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée

Photonics West (PW) – San Francisco, United States of America, February, 7 – 12 (2015) Oral

Femtosecond laser multi-scale structuring of gallo-germanate glasses for the development of original optical properties.

T. Cardinal, J.-C. Desmoulin, **M. Vangheluwe**, T. Skopak, Y. Ledemi, S. Danto, Y. Petit, L. Canioni, Y. Messaddeq, and R. Vallée

Glass & Optical Materials Division (GOMD) – Miami, USA, May, 17 – 21 (2015) Oral

Direct laser writing surface microstructuring of silver-doped phosphate glasses for new functionalities.

J.C. Desmoulin, T. Cardinal, S. Danto, **M. Vangheluwe**, Y. Petit, M. Dussauze, M. Lahaye, L. Canioni, V. Rodriguez, and R. Vallée

Glass & Optical Materials Division (GOMD) – Miami, USA, May, 17 – 21 (2015) Oral

Improvement of nanograting formation assisted by silver ions in glass

M. Vangheluwe, Y. Petit, F. Liang, E. Fargin, T. Cardinal, Y. Messaddeq, L. Canioni, and R. Vallée

Photonics North (PN2015) – Ottawa, Canada, June, 8 – 11 (2015) Oral

A. 2. Parties réelle est imaginaire de ε_{eff} [Chap. IV. 2. 2. d)]

La théorie de Maxwell-Garnett fait appel à l'approximation quasi statique pour décrire la contribution de la polarisation due aux nanoparticules dans la polarisation totale de l'ensemble du matériau composite métal/verre. De plus, dans le cas d'une densité de nanoparticule suffisamment élevée, le champ électrique macroscopique décrit dans l'expression du dipôle est modifié par la formule du champ local vu par les nanoparticules. Ceci introduit une correction dite de Lorentz, permettant retrouver l'expression de Lorentz-Lorentz pour la polarisation due aux nanoparticules.

Après avoir effectué ce raisonnement, la résolution et la simplification de l'équation du déplacement total des charges dans le matériau permettent d'obtenir l'expression analytique de la constante diélectrique globale du matériau composite énoncée en fonction de la contribution complexe des particules ε_m et de la contribution réelle de la matrice vitreuse environnante supposée non absorbante ε_g . Après développement de la formule [4. 9], les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective d'un milieu sont définies par :

$$\begin{cases} Re(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g \times \frac{A_{re} + B_{re}}{D} \\ Im(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g \times \frac{A_{im} - B_{im}}{D} \end{cases} \quad [A. 1]$$

Avec $f \in [0, 1]$ le facteur de remplissage des nanoparticules métalliques dans le volume de l'échantillon de verre. Les coefficients sont définis par :

$$\begin{cases} A_{re} = [Re(\varepsilon_m) \cdot (1 + 2 \cdot f) + \varepsilon_g \cdot (1 - 2 \cdot f)] \times [Re(\varepsilon_m) \cdot (1 - f) + \varepsilon_g \cdot (2 + f)] \\ B_{re} = Im(\varepsilon_m) \times (1 + 2 \cdot f) \times (1 - f) \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{im} = Im(\varepsilon_m) \times (1 + 2 \cdot f) \times [Re(\varepsilon_m) \cdot (1 - f) + \varepsilon_g \cdot (2 + f)] \\ B_{im} = Im(\varepsilon_m) \times (1 - f) \times [Re(\varepsilon_m) \cdot (1 + 2 \cdot f) + \varepsilon_g \cdot (1 - 2 \cdot f)] \end{cases} \quad [A. 2]$$

$$D = [Re(\varepsilon_m) \cdot (1 + f) + \varepsilon_g \cdot (2 - f)]^2 + [Im(\varepsilon_m) \cdot (1 - f)]^2$$

Si $f = 0$, le milieu ne contenant pas de nanoparticules, est équivalent à la matrice de verre non absorbante. En effet, dans ce cas $A_{im} = B_{im}$, donc on retrouve $Im(\varepsilon_{eff}) = 0$ et $A_{re} + B_{re} = D$, donc $Re(\varepsilon_{eff}) = \varepsilon_g$.

A. 3. Programme Matlab [Chap. IV. 2. 2]

Les lignes de code simplifiées suivantes reprennent le raisonnement mathématique complet permettant la modélisation de la réponse optique d'un matériau composite formé de nanoparticules d'argent métalliques incluses dans une matrice vitreuse. Le code fournit les équations caractéristiques associées au modèle de Drude, à l'approximation quasi statique et à la théorie de Maxwell-Garnett.

%% Chapitre IV. 2. 2 : Résonance plasmon de surface de nanoparticules métalliques d'argent incluses dans une matrice de verre, type LBG-Ag

%% Grandeurs caractéristiques

% Constantes non modifiables

c = 299792458000000000; % [nm/s]
h = 4.1343359e-15; % [eV.s]
hbar = 6.58311928e-16; % [eV.s]
e = 1.602176565e-19; % [C=A/s]
eps_0 = 8.854187e-12; % [F/m =A2.s4/kg/m3]

% Variables

Lambda = (200:900); % [nm]
Énergie = h.*c./Lambda; % [eV]
Omega = Energie./hbar; % [rad/s]

% Matériaux

% Verre LBG-Ag non absorbant

n = 1.79; % Indice de réfraction
eps_g = n.^2; % Constante diélectrique

% Métal massif : Argent

gamma = 2.7e+13; % [s] Taux de relaxation
Ne = 5.86e+28; % [m3] Densité d'électrons de la bande de conduction
me = 1.03*9.109e-31; % [kg] Masse effective de l'électron dans la bande de conduction
Energie_IB = 3.9; % [eV] Seuil d'énergie des transitions interbandes
Omega_IB = Energie_IB./hbar; % [rad/s]
v_F = 1.39e+15; % [nm/s] Vitesse de Fermi des électrons dans la bande de conduction
lf = 55; % [nm] Libre parcours moyen des électrons de conduction

% Nanoparticules

RAYON = 2.5; % [nm] Rayon
f = 0.001; % facteur de remplissage des nanoparticules dans le verre

```

%% Contribution interbande
% Les parties réelles et imaginaires peuvent être générées à partir des mesures expérimentales de réflexion et de
transmission de films d'argent pour différentes longueurs d'onde
eps_reelB = Data_RE ;
eps_imB = Data_IM ;

%% Correction du confinement de la nanoparticule
% Hypothèse du confinement basé sur la taille de la nanoparticule : 2*Rayon < ou = lf
if (2*RAYON <= lf)
    gamma_corr= 1*v_F./(2*RAYON); % Correction sur le taux de collisions des électrons dans la nanoparticule
    gamma = gamma + gamma_corr;
end
Energie_gamma = hbar.*gamma;           %[eV]
Lambda_gamma = h.*c./Energie_gamma ;  %[nm]

%% Contribution intrabande - Modèle de Drude
Omega_p = sqrt((Ne*e^2)/(me*eps_0)); % [rad/s] Fréquence plasma
eps_reelD = 1 - ((Omega_p^2)/(Omega.^2+gamma^2));
eps_imD = ((gamma*Omega_p^2)/(Omega.*(Omega.^2+gamma^2)));

%% Constante diélectrique de la nanoparticule selon modèle de Drude
eps_reel = eps_reelB.' + eps_reelD - 1;
eps_im = eps_imB.' + eps_imD;

%% Constante diélectrique du matériau composite contenant des nanoparticules selon modèle de Maxwell-Garnett
pour une densité de nanoparticules très faible
Denominateur = 1./((eps_reel+ 2.*Eps_g).^2 + eps_im.^2);
eps_eff_REEL = eps_g .* (1 + (3.*f.*Denominateur.*(eps_reel-eps_g).^2 + eps_im.^2));
eps_eff_Im = Denominateur.*((eps_g.^2).*3.*f.*eps_im);

%% Coefficient d'absorption linéaire du matériau composite selon modèle de Maxwell-Garnett
Determinant = sqrt(eps_eff_Im.^2 + eps_eff_REEL.^2);
Kappa_eff = sqrt((- eps_eff_REEL + Determinant)./2); % Contribution imaginaire de l'indice de réfraction
n_eff = eps_eff_Im./(2.*Kappa_eff) ; % Contribution réelle de l'indice de réfraction
Alpha = Kappa_eff.*(2.*Omega./c); % [1/nm]

```

A. 4. Vitrocéramiques appliquées au cas des LBG [Chap. IV. 3. 1. a)]

A. 4. 1) Principe de nucléation-croissance

De façon générale, la dévitrification d'une phase homogène est permise grâce à la formation d'un centre discret présent dans le volume du verre. Cette étape, nommée nucléation ou germination, est la création d'amas ou embryons de l'ordre de quelques atomes. Une barrière thermodynamique requiert en effet une dépense d'énergie minimale pour former un germe stable de taille critique r^* [226]. Une nucléation statistiquement uniforme se produisant aléatoirement dans un matériau amorphe est qualifiée de nucléation homogène.

Cependant un verre parfaitement identique en tout point de son volume est difficilement réalisable. La présence d'impuretés et la technique de coulée induisent des fluctuations de densité et rendent le verre chimiquement, structurellement et énergétiquement hétérogène. Ainsi, en pratique, la nucléation commence principalement à partir de défauts pour lesquels l'énergie nécessaire pour créer un germe est moindre [226]. La croissance cristalline est l'addition organisée au germe d'atomes de la phase environnante.

La vitesse de nucléation I qualifie le nombre de germes produits par unité de volume et de temps. Cette notion régit le nombre de cristaux que l'on forme au sein de notre matrice vitreuse. La vitesse de croissance u qualifie l'augmentation du rayon de ces embryons par unité de temps. Cette variable dirige la taille des cristaux formés. Ces deux vitesses spécifiques à chaque matrice vitreuse sont variables en fonction de la température [Figure A. 1] et communément estimées expérimentalement. L'apparition du germe a lieu dans l'intervalle $[T_i, T_{max}]$ et son développement entre $[T_{min}, T_f]$. On a les étapes de nucléation et de croissance simultanément dans un espace critique de températures $[T_{min}, T_{max}]$ où les deux courbes schématisées se recouvrent. La fabrication des vitrocéramiques dans cette zone est risquée, car très sensible [227] : si $I \gg u$ le verre contiendra un grand nombre de nano-grains ; inversement, si $I \ll u$ le matériau présentera peu de cristaux, mais de grandes tailles. On choisit donc en général des systèmes stables permettant de bien découpler les deux opérations.

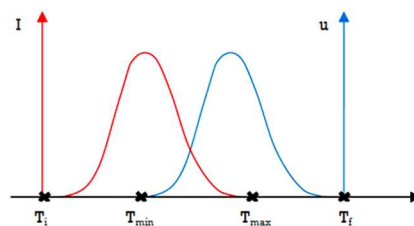


Figure A. 1. Schématisation de la variation de la vitesse de nucléation I et de croissance u en fonction de la température de l'échantillon de verre, de température de fusion T_f .

A. 4. 2) Cristaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques [228] présentent un intérêt toujours croissant en raison de leurs applications industrielles telles que les condensateurs à forte permittivité, les transducteurs électromécaniques, les détecteurs de rayonnement infrarouge, ou les modulateurs de lumière. Les domaines d'utilisation les plus récents sont ceux du traitement et du stockage optique des informations [227].

Principe analogue au phénomène de ferromagnétisme, la ferroélectricité réfère à un cristal possédant un moment électrique dipolaire permanent pouvant être inversé. En l'absence d'un champ électrique appliqué, les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. L'existence de ce moment implique la noncentrosymétrie du cristal [228] : c'est par exemple une condition nécessaire pour l'existence de propriétés optiques non linéaires de second ordre.

Parmi les trente-deux classes de symétrie ponctuelle des cristaux, vingt comportent un ou plusieurs axes polaires et possèdent des propriétés vectorielles [228]. Celles-ci correspondent à une déformation mécanique et réciproque lors de l'application d'un champ électrique. Dix classes d'entre elles possèdent un axe polaire unique. La pyroélectricité correspond alors à l'apparition de charges de signes opposées sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire, lors de l'application d'une variation de température. Enfin, si le sens de polarisation spontanée peut être inversé par l'application d'un champ électrique externe, ces cristaux sont dits ferroélectriques [228].

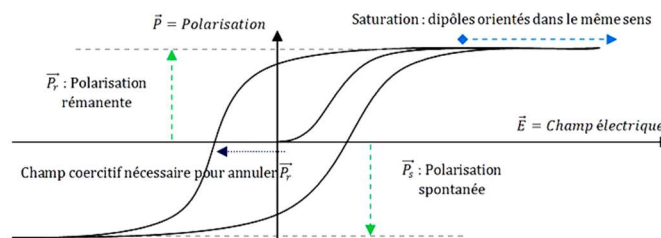


Figure A. 2. Cycle d'hystérésis ferroélectrique simplifié.

Un matériau ferroélectrique soumis à un champ électromagnétique alternatif donne naissance à un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique [Figure A. 2]. À l'instar des matériaux ferromagnétiques, on dira ferroélectrique « mou » ou « dur » selon la forme de la courbe. Le cycle est principalement défini par les polarisations rémanente et spontanée, d'un champ coercitif et de saturation [228].

En dessous d'une température de Curie T_C les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée \vec{P}_S [Figure A. 2] où les moments dipolaires ont tendance à s'aligner en l'absence d'un champ électrique appliqué. Au-dessus de T_C , la polarisation spontanée disparaît et le matériau devient paraélectrique. Cette transition entre les deux phases ne se manifeste pas un maximum de la variation de la constante diélectrique réelle avec la température.

La polarisation est toujours liée à une déformation de la maille cristalline [229]. Il existe donc également une hystérésis de la déformation mécanique en fonction du champ électrique appliqué. Dans une approche simplifiée, la déformation est simplement proportionnelle au carré de la polarisation [230]. Ce comportement affecte les propriétés ferroélectriques d'un cristal lorsqu'il est donc mécaniquement confiné au sein d'une matrice vitreuse. Sa variation dimensionnelle est entravée. Dans le cas pratique où $T_C < T_g$ les cristallites sont sujettes aux tensions de la transition ferroélectrique. De plus deux sortes de transitions ferroélectriques se distinguent [228] ; d'une part, la transition ordre-désordre dans laquelle le cristal présente une polarisation à l'échelle de la maille dans la phase paraélectrique et toutefois ces dipôles permanents ne sont pas corrélés d'une maille à l'autre. Macroscopiquement la polarisation est donc nulle. D'autre part, la transition « displacive » où tout moment dipolaire, même microscopique,

est inexistant dans la phase paraélectrique généralement pour les raisons de symétrie cristalline. Le déplacement des atomes en dessous de la température de Curie génère des dipôles orientés selon l'axe de déplacement.

Typiquement, un système réel est hybride de ces deux cas d'école. Le domaine ferroélectrique du matériau peut être visualisé par de multiples méthodes. La microscopie optique en lumière polarisée est une des méthodes les plus faciles et tire parti de la biréfringence intrinsèque du domaine. La noncentrosymétrie du cristal permet aussi une détection via une analyse de signal de génération de second harmonique.

On notera aussi qu'en dessous d'un micromètre, la taille des cristaux ferroélectriques influe sur leur structure et leurs propriétés. Notamment, il existe une taille minimale en dessous de laquelle la température de transition ferroélectrique est supprimée. Lorsque la dimension maximale conservant la propriété de transparence de la vitrocéramique est inférieure à cette taille minimale de la particule à réponse ferroélectrique, alors le cristal est stabilisé dans sa phase paraélectrique [227].

A. 4. 3) État de l'art

A. 4. 3. a) Micro-cristallisation diélectrique par traitement thermique

Le procédé actuellement le plus efficace d'obtention des vitrocéramiques résulte d'un premier traitement thermique à une température de nucléation où le taux de formation des germes cristallins est le plus haut, puis d'un second traitement thermique à une température de croissance où la vitesse d'accroissement cristallin est la plus rapide. Dévitrifiées, les vitrocéramiques sont alors refroidies lentement jusqu'à la température ambiante. Un contrôle précis des temps de montée en température et des durées d'attente permet d'atteindre dans des temps raisonnables des fortes densités de cristallites, de tailles maximales, tout en restant compatible avec le maintien d'une bonne transparence du verre. En général les phases formées sont polycristallines et évidemment leurs dimensions sont difficilement contrôlables [231]. La dévitrification s'effectue préférentiellement en surface de l'échantillon, privilégiée par les défauts inévitables et en très grand nombre jouant le rôle de germes. Ce procédé classique par double traitement thermique ne permet donc aucune séparation de phase contrôlée dans l'espace dans le matériau massif vitreux.

- Cas particulier des LBG et caractérisation des sphérolites

De la sorte, suite au procédé de double traitement thermique, les verres de borogermanate de lanthane (LBG) présentent une précipitation de nanocomposites ferroélectriques orientés de LaBGeO_5 [232, 233]. L'organisation non centrosymétrique de ces cristaux permet la génération d'un signal significatif de second harmonique, déjà rapporté à 0.13 pm/V [234] pour une dévitrification en surface d'une matrice vitreuse LBG.

Contrairement aux oxydes ferroélectriques communs, lors de sa cristallisation en phase ferroélectrique, la matrice vitreuse ne subit pas de redistribution des éléments atomiques [233]. La différence d'indice de réfraction entre la matrice vitreuse et les structures cristallites reste donc faible. Cette dévitrification, dite congruente, fait de cette composition vitreuse un cas d'école simple contrairement aux autres verres qui nécessitent une élaboration en deux étapes. En effet, les masses fondues des céramiques ferroélectriques communément employées ne forment pas facilement des verres lors du refroidissement. Ces composants sont généralement mélangés avec un verre d'oxydes

en quantité suffisante pour éviter la cristallisation et stabiliser l'état vitreux lors de la trempe du mélange [227]. En plus de la conception du matériau, sa dévitrification résultant du processus de double traitement thermique peut entraîner des complications telles que la formation de cristallites non ferroélectriques de la matrice vitreuse ou encore une forte diminution de la transparence.

Grâce à une étude thermique et au modèle de nucléation-croissance, on peut déduire le protocole de recuit thermique des verres borogermanate de lanthane pour d'élaborer des vitrocéramiques. Les équipes de recherche de Gupta et Takahashi [235, 236], ont montré qu'une précipitation de cristaux de 80% de la matrice vitreuse génère un signal de second harmonique quasiment égal à celui du cristal pur équivalent [234]. Ils ont de plus étudié en détail le mécanisme de cristallisation et les paramètres induisant une formation optimale, orientée des éléments bien que toujours surfacique préférentiellement [234]. Le traitement thermique le plus efficace a été obtenu par Vigouroux et al. [232] avec un temps de chauffage de 2h pour l'étape de nucléation à 680°C et un deuxième traitement thermique à 775°C pendant 30min. On notera que la cristallisation apparaît sous la forme de sphérolites de 35µm de diamètre dans le volume, et en bâtonnets de surface. Le temps de nucléation optimal est toujours au moins deux fois plus long que le temps de croissance.

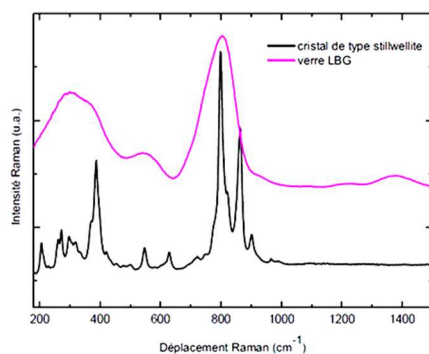


Figure A. 3. Spectres Raman d'un verre LBG et du cristal ferroélectrique associé [232]

Cette technique de formation de cristaux permet l'obtention de sphérolites facilement détectables grâce à leur taille micrométrique. Le principal moyen de caractérisation structurale est donc l'analyse spectrale μ -Raman [232]. La Figure A. 3 présente la différence des spectres Raman entre un verre de LBG et son cristal en phase ferroélectrique.

A. 4. 3. b) Micro-cristallisation diélectrique par irradiation laser

Le procédé classique par double traitement thermique ne permet aucune séparation de phase contrôlée dans l'espace. Néanmoins, le développement des sources lasers femtosecondes permet un dépôt localisé et contrôlé d'énergie, favorisant l'accumulation et la régulation d'une température locale à l'origine de la production des germes et de leur développement simultané en cristallites.

- Technique laser

Reporté pour la première fois par Sato *et al.* [237, 238] la cristallisation dans des verres dopés terres rares, samarium essentiellement, fut induite grâce à l'absorption du rayonnement laser continu Nd: YAG (1064nm) ou fibre optique continue Yb: YVO4 (1080 nm) correspondant à une transition précise du samarium. La relaxation au sein du

verre de l'état excité entraîne l'échauffement local de la matrice vitreuse permettant la cristallisation localisée. La validité de cette méthode a été vérifiée pour de nombreuses compositions vitreuses et différentes phases cristallines telles que β -BaB₂O₄ [239, 240, 241] ou LiNbO₃ [237]. En dopant le verre avec des ions métalliques, les transferts thermiques entre laser et matrice vitreuse peuvent s'effectuer par absorption d'une transition précise du métal (technique de «Transition Metal Atom Heat ») [242]. Dans le cas des dopages au cuivre pour des compositions vitreuses à bases de niobate, les lasers continus précédents ont déjà été utilisés. Ainsi, LiNbO₃ a été précipité par cette technique sur des matrices borosilicate, tellurite et silicate [237].

Le cas du niobate de lithium a permis de rapporter une croissance des cristaux avec leur axe \vec{c} le long de la direction d'écriture laser lors d'une irradiation dynamique, et une répartition radiale autour du point de focalisation lors d'une irradiation statique [231].

Au contraire de l'utilisation des lasers continus qui emploient le principe d'absorption linéaire induisant des cristallisations uniquement en surface, les sources impulsives femtoseconde permettent la cristallisation localisée dans le volume de l'échantillon. La nature non linéaire de l'absorption du faisceau laser focalisé permet le contrôle tridimensionnel de la création de nano et microstructures complexes localisées au sein d'un verre [243]. Cette approche a montré son potentiel pour de nombreuses phases cristallines précipitant dans diverses matrices, telles que le β -borate de barium ou le titanate de barium Ba₂TiSi₂O₈ [243]. Pour certaines matrices vitreuses particulières, par exemple BaO-TiO₂-SiO₂, au même titre qu'un traitement thermique usuel, l'irradiation laser peut induire plusieurs phases cristallines.

- Cas particuliers des LBG

Le verre LBG, grâce à sa cristallisation congruente, est un candidat idéal à la cristallisation assistée par laser. On retrouve dans la bibliographie l'utilisation des lasers continus présentés précédemment, validant la génération en surface de cristaux ferroélectriques LaBGeO₅ [227, 232, 233].

L'équipe de recherche de Sigaev [244] a aussi rapporté la fabrication locale de cristaux par irradiation laser à vapeur de cuivre dans le visible, nécessitant donc une absorption linéaire des dopants d'oxyde de cuivre inclus dans la matrice vitreuse La₂O₃-B₂O₃-GeO₂. De la même façon, on note l'obtention de cristaux LaBGeO₅ :Nd³⁺ prometteurs pour leurs propriétés thermomécaniques, optiques et de génération d'émission laser continue autour de 520nm par doublage de fréquence de la principale transition d'émission laser infrarouge à 1,05 μ m des ions dopants Nd³⁺ [244]. L'intérêt de ces recherches sur les cristallites bifonctionnelles laser et non linéaires est l'élaboration de systèmes laser compacts de haute énergie. Une autre étude plus poussée a démontré que le dopage actuel de Nd³⁺ n'affecte pour l'instant pas de façon significative le coefficient effectif de non-linéarité du cristal LaBGeO₅ [244].

Très récemment, Stone *et al.* [245, 246, 247] ont démontré l'obtention d'une cristallisation sélective spatiale via l'addition d'un équipement de chauffage de l'échantillon à 400°C lors de l'irradiation. La structuration en trois dimensions de l'architecture cristalline LaBGeO₅ a redémontré l'alignement de l'axe \vec{c} selon la direction de déplacement du laser femtoseconde dans le matériau massif vitreux. La procédure est donc aussi pertinente pour obtenir des monocristaux orientés. Cette cristallisation est le résultat de l'irradiation laser à 800nm utilisant un amplificateur *RegA (Coherent) Ti* : Saphir avec un paramétrage de faisceau tel que le taux de répétition des

impulsions est de 250 kHz, durée de pulse de 70 fs. L'énergie employée étant de 1.5 μ J sous un objectif de microscope d'ouverture numérique 0.55 et grandissement 50x. La caractérisation des cristallites s'effectue avec une caméra détecte les interfaces séparant des deux phases, dans le cas de tailles au moins micrométriques. L'installation d'un spectromètre a ensuite permis de visualiser la SHG à 400nm.

Selon ces études, avec une profondeur d'irradiation optimisée, le temps de formation de la cristallite est relativement court, allant de 10 secondes jusqu'à la minute [246]. L'obtention de la phase cristalline a été validée par spectroscopie μ -Raman. De plus l'étude de l'orientation du réseau cristallin a été réalisée en lumière polarisée à l'excitation et à l'émission Raman. Le changement de l'orientation du réseau se traduit par un changement dans le spectre Raman pour une polarisation donnée, notamment précisément pour le pic dominant à 392 cm^{-1} présenté en Figure A. 3.

A. 5. Bibliographie des annexes

- 226 G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials : synthesis, properties and application," Imperial College Press (2004)
- 227 H. Jain, "Transparent ferroelectric glass-ceramics," *Ferroelectrics* **306**, 111 (2004)
- 228 A.M. Prokhorov, and Y.S. Kuz'minov, "Ferroelectric crystals for Laser Radiation Control," The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics (1990)
- 229 N.F. Borrelli, and M.M. Layton, "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems," *Journal of Non-Crystalline Solids* **6**, 197 (1971)
- 230 D.K. Sarder, M.F. Becker, and R. M. Walser, "Multipulse laser damage of GaAs surface," *Journal of Applied Physics* **62**, 3688 (1987)
- 231 B. Yu, B. Chen, X. Yang, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, and K. Hirao, "Study of crystal formation in borate, niobate, and titanate glasses irradiated by femtosecond laser pulses," *Journal of Optical Society of America B* **21**, 83 (2004)
- 232 H. Vigouroux, "Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence," Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux – France (2012)
- 233 C. Coussa-Simon, "Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression," Ph.D. Thesis, Université de Lyon – France (2012)
- 234 P. Gupta, H. Jain, D. Williams, O. Kanert, and R. Kuechler, "Structural evolution of LaBGeO₅ transparent ferroelectric nano-composites," *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291 (2004)
- 235 P. Gupta, H. Jain, D. Williams, T. Honma, Y. Benino, and T. Komatsu, "Creation of ferroelectric, Single-Crystal Architecture in Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅ Glass," *Journal of American Ceramic Society* **91**, 110 (2008)
- 236 Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, "Second-order optical nonlinearity of LaBGeO₅, LiBGeO₄ and Ba₂TiGe₂O₈ crystals in corresponding crystallized glasses," *Japan Journal of Applied Physics* **41**, L1455 (2002)
- 237 T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, and R. Sato, "Technique for writing of nonlinear optical single-crystal lines in glass," *Applied Physics Letters* **83**, 2796 (2003)
- 238 T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, and R. Sato, "Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation," *Applied Physics Letters* **82**, 892 (2003)
- 239 H. Takana, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Yag laser-induced β -BaB₂O₄ crystalline dot deformation in Sm₂O₃-BaO-B₂O₃ glasses," *Journal Physics and Chemistry of Solids* **64**, 1179 (2003)
- 240 T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, and T. Komatsu, "Spatially selected crystallization in glass by Yag laser irradiation," *Journal of non-crystalline Solids* **345**, 127 (2004)
- 241 F. Suzuki, K. Ogawa, T. Honma, and T. Komatsu, "Laser patterning and preferential orientation of two-dimensional planar β -BaB₂O₄ crystals on the glass surface," *Journal of solid State Chemistry* **185**, 130 (2012)
- 242 T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Transition metal atom heat processing for writing to crystal lines in glass," *Applied Physics Letters* **88**, 231105 (2006)

- 243** Y. Yonesaki, M. Miura, R. Araki, K. Fujita, and K. Hirao, "Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser," *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 885 (2005)
- 244** V.N. Sigaev, E.A. Alieva, S.V. Lotarev, N.M. Ieppekhn, Y.S. Priseko, and A.V. Rasstanaev, "Local crystallization of glasses in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system under laser irradiation," *Glass Physics and Chemistry* **35**, 1 (2009)
- 245** A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, "Unexpected influence of focal depth on nucleation during femtosecond laser crystallization of glass," *Optical Material Express* **1**(5), 990 (2011)
- 246** A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, "Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO_5 glass by femtosecond laser irradiation," *Optical Express* **17**(25), 23284 (2009)
- 247** A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Multilayer aberration correction for depth-independent three-dimensional crystal growth in glass by femtosecond laser heating," *Journal of Optical Society of America B* **30**, 5 (2013)

Titre : Etude de la structuration laser femtoseconde multi-échelle de verres d'oxydes dopés à l'argent

Résumé : La structuration laser femtoseconde (fs) de verres d'oxydes est un domaine de la recherche en pleine expansion. L'interaction laser-matière est utilisée pour sa facilité de mise en œuvre et les nombreuses applications découlant de la fabrication des composants photoniques. En effet, un faisceau d'impulsions ultra-courtes focalisé dans un matériau transparent atteint une intensité suffisante pour modifier en 3D la matière à des échelles micro- et nanométrique. Ce mémoire se compose de deux volets. Le premier volet traite de l'interaction laser fs en surface de verres menant à une auto organisation périodique de la matière. L'influence du dopage ions photosensibles et des paramètres d'irradiation laser sont étudiées afin d'appuyer le modèle d'incubation pour la formation de nanoréseaux. À travers une approche innovante, il a été permis le contrôle de ces structures nanométriques périodiques pour de futures applications. Le second volet traite de cristallisation localisée de volume. Plusieurs matrices vitreuses, avec différents dopages en ion argent, ont été étudiées pour comprendre les mécanismes de précipitation de nanoparticules d'argent (Ag-NPs). Ce travail démontre le lien entre la physicochimie des verres et le caractère hors équilibre thermodynamique de l'interaction qui influence les conditions de nucléation/croissances des Ag-NPs. Les résultats sont comparés aux modélisations de la réponse optique du plasmon de surface des Ag-NPs. Les nombreuses perspectives de ce travail ouvrent sur de nouvelles approches quant à la caractérisation, aux applications et à la compréhension de l'interaction laser fs pour l'inscription de briques photoniques dans des verres d'oxydes.

Mots clés : structuration, laser femtoseconde, verres d'oxydes, nanoréseaux de surface, nanoparticules d'argent, résonance plasmon de surface

Title : Study of femtosecond laser multi-scale structuring of oxide glasses doped with silver

Abstract : Femtosecond direct laser writing (fs-DLW) of oxide glasses is a growing research and development area. It is also increasingly used in the high-tech industry thanks to its simple implementation and numerous possible applications emerging from the photonic components manufacture. Indeed, an ultra-short focused beam in a transparent material reaches a sufficient intensity to 3D modify the material on micro- or nanometer scale. However, the fs-DLW regimes at such high intensity are not completely understood, and the materials, already used, are not perfectly adapted for new photonics applications. This research work aims to provide answers to those open questions. This thesis is based on two thrusts. The first one addresses the issue of the glass surface DLW with fs pulses which lead to self organized periodic structures. The influence of photosensitive doping ions and irradiation parameters are studied to support the incubation model for nanogratings surface formation. This study allows the control of these periodic nanostructures for further applications. The second thrusts deals with localized volume crystallization. Several glassy matrices with various silver oxide doping have been studied to understand the mechanisms of silver nanoparticles (Ag-NPs) precipitation. This work demonstrates the link between the physical chemistry of the glass and the non-equilibrium thermodynamic state during fs-DLW to influence nucleation and growth conditions of Ag-NPs. These results are compared to models that describe the optical responses of plasmonic behavior. This research opens on new approaches and prospects for applications and understandings of fs-DLW of novel photonic bricks.

Keywords : structuring, femtoseconde laser, oxyde glasses, surface nanogratings, silver nanoparticles, surface plasmon resonance

Unité de recherche

Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA) - UMR 5107
Domaine du Haut Carré, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence